

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. Николаева  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СУХИХ Александр Сергеевич

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СЛОЕВ НЕЗАМЕЩЕННЫХ  
И ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ  $MPc$  ( $M = Co, Pd, Zn, VO$ )**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Громилов Сергей Александрович

Новосибирск – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1 Фталоцианины металлов.....	13
1.2 Синтез и очистка фталоцианинов металлов.....	16
1.3 Кристаллическая структура фталоцианинов металлов.....	20
1.3.1 Методы выращивания монокристаллов фталоцианинов.....	21
1.3.2 Кристаллическая структура незамещенных фталоцианинов.....	22
1.3.3 Кристаллическая структура фторзамещенных фталоцианинов.....	25
1.4 Тонкие слои фталоцианинов.....	27
1.4.1 Методы осаждения слоев фталоцианинов металлов.....	29
1.4.2 Слои незамещенных фталоцианинов металлов.....	32
1.4.3 Слои фторзамещенных фталоцианинов металлов.....	36
1.4.4 Слои тетра- <i>трет</i> -бутилзамещенного фталоцианина цинка.....	38
1.5 Методы рентгенографического анализа тонких ориентированных слоев	39
1.6 Постановка задачи исследования.....	46
Глава 2. Экспериментальная часть.....	49
2.1 Рост кристаллов и получение тонких слоев фталоцианинов металлов....	49
2.1.1 Очистка фталоцианинов металлов методом градиентной сублимции.....	49
2.1.2 Выращивание монокристаллов фталоцианинов металлов.....	50
2.1.3 Осаждение тонких слоев фталоцианинов металлов.....	51
2.2 Аппаратура и методы исследования структуры монокристаллов фталоцианинов металлов.....	53
2.3 Реализация геометрии 2D GIXD на монокристалльном дифрактометре....	56
2.3.1 Способы крепления и разработка держателей образца.....	56
2.3.2 Реализация экспериментов <i>in situ</i> с нагревом образца.....	61
Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	63
3.1 Определение оптимальных режимов съемки.....	63

3.2 Процедуры калибровки геометрической схемы эксперимента.....	67
3.3 Кристаллические структуры замещенных и незамещенных фталоцианинов.....	71
3.3.1 Кристаллические структуры $ZnPcF_4$ и $CoPcF_4$ .....	71
3.3.2 Кристаллические структуры $PdPc$ , $PdPcF_4$ и $PdPcF_{16}$ .....	75
3.3.3 Кристаллическая структура $VOpCf_{16}$ .....	80
3.4 Применение геометрии 2D GIXD для структурной характеристики тонких слоев фталоцианинов металлов.....	84
3.4.1 Фазовый анализ тонких слоев $CoPc$ .....	84
3.4.2 Исследование порошков и тонких слоев $CoPcF_4$ и $CoPc$ .....	88
3.4.3 Анализ тонких слоев $ZnPc$ , $ZnPcF_4$ и слоев смешанного состава $ZnPc/ZnPcF_4$ .....	91
3.4.4 Индицирование порошковой дифрактограммы $PdPcF_4$ с использованием данных 2D GIXD.....	97
3.4.5 Определение ПЭЯ кристаллической фазы по данным 2D GIXD для $PdPcF_{16}$ .....	99
3.4.6 Сравнение морфологии тонких слоев $PdPc$ , $PdPcF_4$ и $PdPcF_{16}$ , полученных при разных условиях.....	101
3.4.7 Наблюдение <i>in situ</i> за процессом фазового превращения в тонких слоях $VOpCf_{16}$ .....	106
3.4.8 Исследование характера фазового перехода в тонких слоях $ZnPc(t-Bu)_4$ в зависимости от условий нанесения.....	110
Заключение.....	115
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119

## Список используемых сокращений

**ФМ** – фталоцианин металла (фталоцианинат металла)

**PVD** – физическое осаждение из газовой фазы

**2D GIXD** – 2D дифракция в геометрии скользящего пучка

**GIXD** – дифракция в геометрии скользящего пучка

**СИ** – синхротронное излучение

**ПЭЯ** – параметры элементарной ячейки

**ДМФА** – диметилформаид

**FWHM** – полная ширина на уровне половинной высоты

**MPc** (M = Cu, Co, VO, Zn, Pd) – фталоцианин металла

**MPcF<sub>4</sub>** (M = Cu, Co, VO, Zn, Pd) – тетра-фторзамещенный фталоцианин металла

**MPcF<sub>16</sub>** (M = Cu, Co, VO, Zn, Pd) – гексадека-фторзамещенный (перфторированный) фталоцианин металла

**ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub>** – тетра-*трет*-бутилзамещенный фталоцианин цинка

**CCDC** – Кембриджский центр кристаллографических данных

**BsubPc** – субфталоцианин бора

**РСГА** – рентгеноструктурный анализ

**ОКР** – область когерентного рассеяния

**HR TEM** – просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением

**SAED** – электронная микродифракция

**FDTS** – перфлюорордецилтрихлорсилан

**m-F2BP3T** - 5,5"-бис(3'-флюоробифенил-4-ил)-2,2':5',2"-тертиофен

**СКИФ** – Сибирский Кольцевой Источник Фотонов

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Фталоцианины металлов (ФМ) относятся к классу внутрикомплексных соединений с органическими лигандами и являются близкими аналогами природных соединений – порфиринов. Впервые они были открыты более ста лет назад и с середины XX века широко используются в качестве пигментных красителей синего и зеленого цветов. Благодаря уникальному строению молекул ФМ обладают выдающейся химической и термической стабильностью по сравнению с другими металлоорганическими соединениями. Многие из ФМ обладают способностью к сублимации в вакууме или в разреженной атмосфере инертных газов, что дает возможность получать тонкие однородные пленки (слои) на поверхности подложки методом физического осаждения из газовой фазы (Physical Vapor Deposition // **PVD**). Также одним из важных достоинств ФМ являются их выраженные полупроводниковые свойства. На фоне бурного развития микроэлектроники в последние десятилетия возможность получения тонких пленок с высокой термической и химической стабильностью обеспечили ФМ повышенный интерес в качестве перспективных органических полупроводниковых материалов. На данный момент на основе тонких пленок ФМ созданы полупроводниковые диоды, органические светодиоды, солнечные батареи и полевые транзисторы. Благодаря наличию ФМ как с *p*- так и с *n*-типом собственной проводимости возможно создание интегральных схем на их основе. Ведутся разработки по использованию ФМ в качестве активных слоев в газовых сенсорах различных типов и принципов работы.

Строение молекул ФМ позволяет целенаправленно варьировать концевые группы и синтезировать широкий класс, так называемых, замещенных ФМ. Среди большого разнообразия ФМ с различными типами заместителей отдельно выделяется класс фтор-замещенных ФМ, поскольку аналогично незамещенным ФМ, они способны к сублимации в вакууме, имеют собственную проводимость *n*-типа и при этом обладают лучшей чувствительностью по отношению к газам восстановительной природы, например аммиаку.

Общей и крайне важной особенностью незамещенных и замещенных ФМ является склонность к образованию множественных полиморфных кристаллических модификаций, что достаточно часто приводит к образованию многофазных

продуктов. Другая особенность связана с тем, что при осаждении на гладкие поверхности обычно отсутствуют сильные взаимодействия концевых атомов молекул ФМ с атомами на поверхности подложки. Это приводит к формированию ориентированных поликристаллических слоев. В зависимости от условий осаждения, молекулы ФМ могут формировать слои состоящие из различных полиморфных модификаций. Эти слои могут иметь различные направления преимущественной ориентации и разные степени ориентированности, что оказывает значительное влияние на функциональные свойства устройств на их основе. Склонность ФМ к образованию преимущественно ориентированных слоев создает дополнительные трудности при проведении рентгенофазового анализа.

Анализ литературы показывает, что на данный момент достаточно подробно исследованы только структурные особенности тонких слоев незамещенных фталоцианинов, состоящих из наиболее стабильных полиморфных модификаций. Особенности и строение тонких слоев состоящих из метастабильных полиморфных модификаций изучены значительно хуже. Ограниченность информации в ряде случаев не позволяет проводить однозначную идентификацию кристаллической фазы и следить за фазовыми превращениями при изменении внешних условий. Число публикаций, относящихся к исследованию тонких слоев замещенных ФМ значительно меньше (30 тысяч против 300 тысяч публикаций по незамещенным фталоцианинам, опираясь на данные поисковой системы Google Scholar), а некоторые классы (например, тетра-фторзамещенные фталоцианины) практически не описаны в литературе.

Среди многочисленных рентгенографических методик изучения тонких поликристаллических слоев можно выделить схему с использованием скользящего рентгеновского пучка и (2D Grazing Incidence X-ray Diffraction, **2D GIXD**). Однако, такие исследования проводят в основном с использованием синхротронного излучения (**СИ**). Тем не менее, современные серийные рентгеновские дифрактометры все чаще оснащают яркими рентгеновскими трубками (микрофокусными, с жидким анодом и пр.). Вместе с наличием 2D-детектора это позволяет рассчитывать на значительное повышение качества и информативности дифракционных данных.

Общепризнанной проблемой исследования ФМ является крайне малое число изученных кристаллических структур. Для многих соединений получение моно-

кристаллов крайне затруднительно. Кристаллоструктурная информация позволит однозначно определять фазовый состав и степень ориентированности тонких слоев ФМ, что крайне важно при создании различных устройств на их основе.

Таким образом, разработка подходов к комплексной рентгенографической характеристике тонких слоев ФМ с использованием серийного лабораторного дифрактометрического оборудования является актуальной и важной задачей.

**Степень разработанности темы.** Исследования незамещенных и замещенных фталоцианинов, их тонких слоев и устройств на их основе проводятся, по меньшей мере, последние 50 лет и до сих пор остаются важной и актуальной темой. Полученные результаты публикуются как в узкоспециализированных (например, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *Thin Solid Films*, *Sensors and Actuators B* и т.д.), так и в высокорейтинговых журналах с научно-популярным уклоном (*Advanced Materials*, *Nature*, *Science*). Можно отметить, что в подавляющем большинстве таких публикаций рентгенографические исследования тонких слоев ФМ представлены в виде малоинформативных дифрактограмм, полученных в классической геометрии Брэгга-Брентано. Более развернутые исследования обычно проводят с применением нестандартного оборудования и источников синхротронного излучения. Попытки использования серийных рентгеновских дифрактометров, оснащенных 2D детектором, описаны в литературе только в качестве единичных примеров.

На данный момент известны кристаллические структуры для большого количества незамещенных фталоцианинов металлов. Для некоторых из них (**CuPc**, **CoPc**, **PtPc**, **VOpc**, **TiOPc**) описаны структуры сразу нескольких полиморфных модификаций. Вместе с этим, кристаллические структуры фторированных ФМ изучены поверхностно, известны только структуры: **CoPcF<sub>16</sub>**, **ZnPcF<sub>16</sub>** и две полиморфные модификации **CuPcF<sub>16</sub>**. Во всех случаях *R*-фактор превышает 10%, что указывает на низкое качество кристаллов и исходных экспериментальных данных. Отсутствие данных о строении других фторированных **MPc**, в особенности **MPcF<sub>4</sub>**, не позволяет рассчитывать на удовлетворительное изучение структурной организации их слоев.

**Цель работы.** Изучение фазового состава и структурной организации тонких слоев ряда замещенных и незамещенных фталоцианинов металлов по данным рентгенодифракционных исследований.

Для достижения сформулированной цели решались **задачи**:

- 1) выращивание монокристаллов ряда незамещенных (PdPc) и фторзамещенных фталоцианинов  $MPcF_4$  ( $M=Pd, Co, Zn$ ) и  $MPcF_{16}$  ( $M=Pd, VO$ ), пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа;
- 2) исследование кристаллических структур и кристаллохимический анализ;
- 3) реализация геометрии 2D GIXD на серийном дифрактометре, оснащенном 2D детектором (разработка специальных адаптеров и методов крепления образца, определение оптимальных параметров съемки, повышение точности рентгенографических данных);
- 4) тестирование возможностей съемки в геометрии 2D GIXD при исследовании PVD-слоев ФМ (определение фазового состава и направления преимущественной ориентации при наличии нескольких возможных полиморфных модификаций, определение изоструктурности кристаллических фаз, исследование тонких слоев смешанного состава, исследование влияния условий нанесения на структурную организацию слоев, *ex situ* и *in situ* исследования фазовых превращений);
- 5) определение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) с использованием данных 2D GIXD об углах между кристаллографическими плоскостями.

**Научная новизна.** Определены кристаллические структуры 8 полиморфных фаз незамещенных и фторзамещенных ФМ ( $\alpha$ -PdPc,  $\gamma$ -PdPc, CoPcF<sub>4</sub>, ZnPcF<sub>4</sub>, PdPcF<sub>4</sub>,  $\beta$ -PdPcF<sub>16</sub>,  $\beta$ -VOPcF<sub>16</sub>,  $\gamma$ -VOPcF<sub>16</sub>).

Определен фазовый состав и другие рентгенографические характеристики образцов тонких слоев  $\alpha$ -CoPc и CoPcF<sub>4</sub>.

Показано, что PVD-слои, полученные при совместном осаждении ZnPc и ZnPcF<sub>4</sub>, являются однофазными, высокорентгеноориентированными и построены на основе триклинной структуры ZnPcF<sub>4</sub>.



Показана возможность использования данных 2D GIXD для определения ПЭЯ новых кристаллических фаз примере тонких слоев PdPcF<sub>4</sub> и α-PdPcF<sub>16</sub>.

Показано, что температура подложки существенно влияет на фазовый состав и степень ориентированности PVD-слоев PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub>.

Исследован *in situ* процесс фазового перехода в тонких слоях VOPcF<sub>16</sub>. Показано, что при нагреве до температуры 180°C слои в течение нескольких часов переходят из ориентированной α-фазы в смесь неориентированной γ- и аморфной фаз.

Показаны различия структурной организации слоях тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина цинка (ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub>) в зависимости от способа нанесения и отжига.

**Практическая значимость.** Данные о кристаллической структуре полиморфных фаз ФМ, в том числе из класса тетра-фторзамещенных, могут быть использованы для описания фазового состава нанесенных слоев и ориентации молекул относительно подложки.

Предложена методика получения качественных дифракционных данных от тонких слоев толщиной от 40 нм за время меньше чем 1 час в геометрии 2D GIXD на базе серийного дифрактометра, оснащенного двумерным детектором. Предложен способ получения точных рентгенографических данных ориентированных поликристаллических слоев (крепление образца, коррекция геометрических искажений схемы эксперимента, обработка экспериментальных данных), информативность рентгенографического анализа повышена за счет регистрации дифракционных рефлексов, выходящих из плоскости фокусировки.

На примере замещенных и незамещенных фталоцианинов металлов продемонстрирован широкий спектр возможностей 2D GIXD при рентгенографическом анализе тонких ориентированных слоев. Предложенная методика позволяет: однозначно определять кристаллические фазы, сравнивать кристаллические фазы на предмет изоструктурности, определять параметры элементарной ячейки, определять направление преимущественной ориентации, численно определять степени ориентированности, наблюдать за процессами фазового перехода *ex situ* и *in situ*.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В рамках диссертационной работы применены различные методы исследования кристаллической

структуры образцов с использованием рентгеновского излучения, такие как рентгенографический анализ поликристаллических образцов в схеме Брэгга-Брентано, рентгеноструктурный анализ по данным дифракции монокристаллов и анализ ориентированных тонких слоев в геометрии 2D GIXD. Указанные методы являются неразрушающими и позволяют получать стабильные и воспроизводимые результаты при исследовании кристаллической структуры образцов.

**На защиту выносятся:**

- результаты расшифровки 8 кристаллических структур незамещенных и фторзамещенных ФМ ( $\alpha$ -PdPc,  $\gamma$ -PdPc, CoPcF<sub>4</sub>, ZnPcF<sub>4</sub>, PdPcF<sub>4</sub>,  $\beta$ -PdPcF<sub>16</sub>,  $\beta$ -VOPcF<sub>16</sub>,  $\gamma$ -VOPcF<sub>16</sub>);
- методика, позволяющая реализовать геометрию 2D GIXD на базе серийного дифрактометра, оснащенного двухкоординатным детектором;
- данные о структурных особенностях тонких слоев CoPcF<sub>4</sub>;
- данные о структурных особенностях тонких слоев ZnPc, ZnPcF<sub>4</sub> и образцов смешанного состава ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub>;
- данные о зависимости структуры тонких слоев PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> от условий нанесения;
- сведения о процессах фазовых превращений в тонких слоях VOPcF<sub>16</sub> (*in situ*) и ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub>.

**Личный вклад соискателя.** Соискатель принимал участие в процессах очистки исходных продуктов синтеза и в процессах нанесения исследуемых образцов тонких слоев на поверхности подложек. Все работы связанные с рентгенографическими и рентгеноструктурными исследованиями образцов (в том числе выращивание и отбор монокристаллов) были выполнены соискателем лично с использованием рентгеновских дифрактометров Shimadzu XRD-7000, Bruker DUO и Bruker X8 APEX. Все использованное в данной работе оборудование расположено в лаб. №520 ИНХ СО РАН. Обработка полученных дифрактометрических данных проводилась автором с последующим обсуждением с соавторами.

**Степень достоверности и апробация работы.** Достоверность представленных результатов обусловлена применением хорошо отработанных и широко

используемых методов рентгеновской дифракции, которые дают стабильные и воспроизводимые результаты. Выводы о кристаллической структуре исследуемых образцов опираются на данные монокристалльной дифракции, оперирующей большими массивами автоматически измеренных экспериментальных данных, что практически полностью исключает влияние субъективной ошибки. Корректность расшифровки кристаллических структур перед публикацией проверяется в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC) серией автоматических, не зависящих от действий экспериментатора, тестов.

Публикации в рецензируемых зарубежных и отечественных журналах являются признанием научным сообществом достоверности и значимости полученных результатов.

Материалы работы были представлены лично на следующих конференциях: «XXIII Conference on Applied Crystallography» (Польша, 2015), «VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов» (Туапсе, 2016), «XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)» (Новосибирск, 2017), «2018 Japan-Russia Joint Seminar «Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure» (Япония, 2018).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 статей в научных журналах, из них 3 – в рецензируемых Российских журналах и 4 – в зарубежных рецензируемых журналах, все входят в международную базу научного цитирования Web of Science, а также 5 тезисов докладов.

**Соответствие специальности 02.00.04 - физическая химия.** Темой диссертационной работы является изучение строения и кристаллической упаковки молекул фталоцианинов в монокристаллах и в тонких слоях, что соответствует п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и выводов. Основная часть изложена на 140 страницах текста, включая 57 рисунков, 7 таблиц и список литературы (221 ссылка)

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1 Фталоцианины металлов

Фталоцианины металлов ( $M\text{Pc}$ , где  $M$  – металл) относятся к классу комплексных соединений металлов. Их название образовано сочетанием двух корней: «фтало», что является отсылкой к их прекурсорам, таким как фталонитрил или фталевый ангидрид (их название, в свою очередь, происходит от древнегреческого «нафта», т.е. нефть) и «сиан» - «синий» (из-за присущего многим фталоцианинам характерного насыщенно-синего цвета). Именно синяя окраска стала причиной случайного открытия фталоцианина в 1907 г.: А. Braun и J. Tcherniac обнаружили, что при плавлении большого количества бесцветного 1,2-дицианбензамида получается побочный продукт сине-зеленого цвета, который авторы идентифицирован как смесь фталимидов. При промывке этого вещества этиловым спиртом на краях фильтра оставался налет синего цвета, который, как оказалось позже, являлся фталоцианином [1]. В 1927 г. при попытке синтеза 1,2-дицианбензола из дибромбензола и цианида меди(I) был случайно синтезирован фталоцианин меди [2]. Авторы отметили его синий цвет и выдающуюся химическую стабильность, и также определили его химическую формулу как  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Cu}$ , однако не предприняли дальнейших усилий по его характеристике. В очередной раз фталоцианин (в данном случае фталоцианин железа) был случайно получен в 1928 г., как примесь синего цвета, появлявшаяся при перегонке расплавленного фталонитрила, который хранился в стальных бочках. В этот раз, однако, открытие было сделано на фабрике красителей «Scottish Dyes ltd.», в которой сразу заинтересовались потенциальным новым пигментом. После первичного исследования [3] полученные образцы были переданы Патрику Линстеду, который в 1934 г. опубликовал первое систематизированное описание методов синтеза и свойств фталоцианинов металлов [4-9]. Линстеду также удалось впервые получить первые монокристаллы фталоцианинов, используя которые в период 1935 - 1940 гг. Робертсон вручную расшифровал структуры  $\text{H}_2\text{Pc}$ ,  $\text{NiPc}$  и  $\text{PtPc}$  [10-13]. Эти структурные данные послужили многим исследователям в качестве фундамента для проведения собственных исследований структур монокристаллов фталоцианинов и были основой для расчета или прогнозирования их физических свойств. Следующая новая структура фталоцианина

( $\beta$ -CuPc) была опубликована только в 1968 году [14], после появления первых компьютерных методов расчета. В период 1930-1960 гг. исследователи полагались исключительно на данные Робертсона.

В своих работах [10-13] Робертсон показал, что все атомы молекулы фталоцианина лежат в одной плоскости, а молекула состоит из центрального шестнадцатичленного макроцикла с  $\pi$ -электронным взаимодействием и четырех периферийных бензольных колец, что приводит к тому, что вся молекула представляет собой единую  $\pi$ -систему (рис. 1). Последующие уточнения [14, 15], однако, показали, что связи С-С в пиррольном кольце фталоцианина удлинены по сравнению с С-С связями в бензоле. Это указывает на то, что центральный макроцикл и периферийные бензольные кольца обладают достаточной автономностью и связаны лишь слабым  $\pi$ -электронным взаимодействием. Это проявляется в виде искажения плоской геометрии молекулы (рис. 1б) – два соседних бензольных цикла наклонены вниз относительно центрального макроцикла, а два других – вверх. Атом металла в большинстве изученных фталоцианинов лежит в плоскости центрального макроцикла, однако для тяжелых атомов (например, Pb), расстояние металл-азот превышает 2 Å, из-за чего металл выходит из плоскости макроцикла, а сам Pc-лиганд принимает конусообразную форму [16].

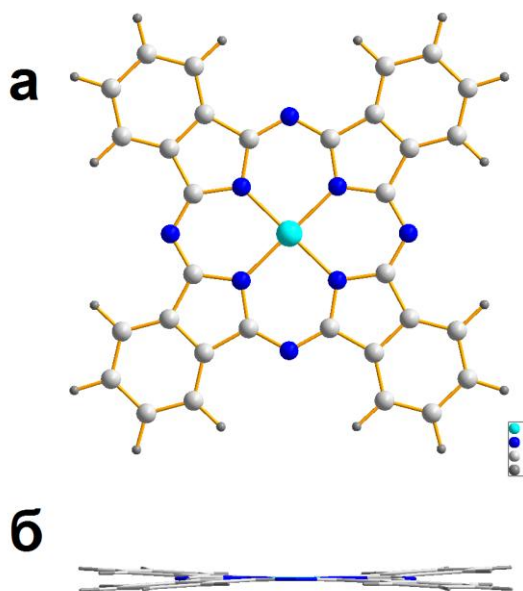
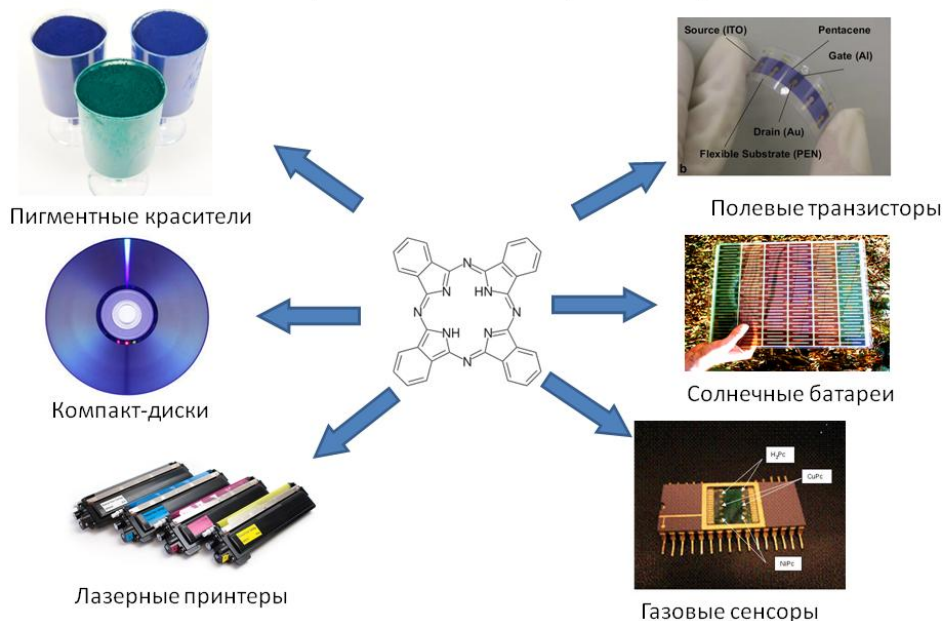


Рис. 1: Молекула фталоцианина (а), вид сбоку (б).

Благодаря своей уникальной структуре большинство фталоцианинов металлов обладают выдающейся устойчивостью к воздействию кислот и щелочей, устойчивы к воздействию света и высокой температуры (до 400°C на воздухе и до 500°C в вакууме). Незамещенные фталоцианины практически не растворяются в воде, кипящей соляной кислоте и в большинстве органических растворителей, однако хорошо растворяются даже в холодной концентрированной серной кислоте [5-7, 17-19]. Благодаря высокой температурной стабильности фталоцианины способны к сублимации в разреженной атмосфере или в токе инертного газа с минимальными потерями исходного продукта, что позволяет производить их очистку методом градиентной сублимации или выращивать монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа [10, 20, 21].

В настоящее время фталоцианины металлов являются хорошо изученным классом координационных соединений, которые нашли широкое применение в промышленности. На данный момент для фталоцианинов существует множество различных областей применения (рис. 2). С момента своего открытия фталоцианины применяются в качестве красителей и пигментов [22, 23], так, например, 25% всех искусственных органических красителей являются производными фталоцианина меди [24], а сам фталоцианин меди дал название одному из оттенков синего цвета – «фталоцианиновый синий» [25]. Также, практически с момента их открытия, фталоцианины используются в процессах каталитического окисления и фотоокисления органических соединений [26-29], а с конца XX века еще и как красящие и фотогенерирующие материалы для лазерных принтеров [30, 31], в качестве активных слоев в оптических устройствах хранения информации [32, 33] и как светофильтры в LCD экранах [31, 34, 35]. Растворы фталоцианинов в органических растворителях способны к генерации лазерного излучения при возбуждении от внешнего источника (рубиновый лазер), однако публикации по этой теме [36-38] относятся лишь к 60–70-м годам, что может указывать на то, что фталоцианиновые лазеры, по-видимому, не нашли промышленного применения.

## Области применения фталоцианинов



**Рис. 2.** Различные области применения фталоцианинов.

Одним из важных достоинств фталоцианинов являются их выраженные полупроводниковые свойства. Большинство незамещенных *MPc* обладают выраженной собственной дырочной проводимостью [39-41], в то время как введение периферийных заместителей в виде атомов галогенов меняет их тип проводимости на электронный [42, 43]. На фоне бурного развития микроэлектроники в последние десятилетия возможность контролировать полупроводниковые свойства, высокая стабильность на воздухе и способность к образованию тонких пленок обеспечили фталоцианинам повышенный интерес в качестве перспективных органических полупроводниковых материалов [44, 45]. На данный момент на основе тонких пленок фталоцианинов были созданы полупроводниковые диоды [46-48], органические светодиоды [49-51], солнечные батареи [52-54] и полевые транзисторы [55-57]. Также ведутся работы по использованию фталоцианинов в качестве активных слоев в газовых сенсорах различных типов и принципов работы [58-61].

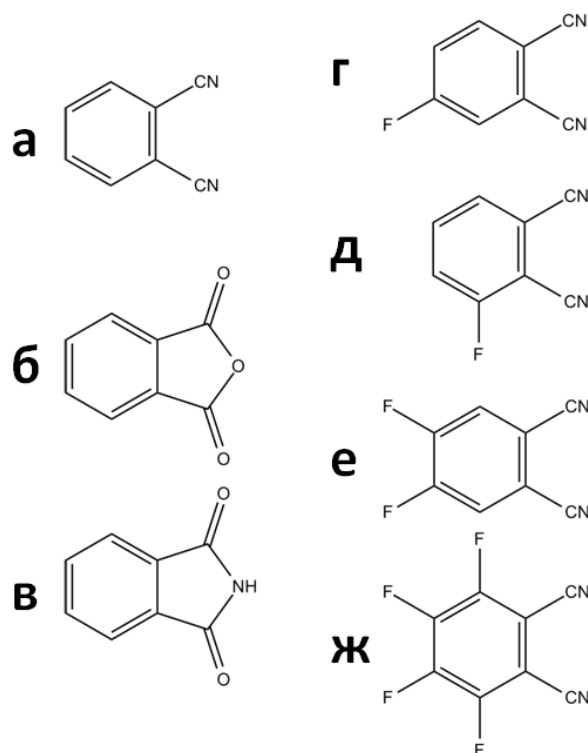
### 1.2 Синтез и очистка фталоцианинов металлов

Несмотря на почти вековую историю с момента открытия, синтез фталоцианинов до сих пор является актуальной задачей, особенно в случае фталоцианинов с различными периферийными заместителями. Незамещенные *MPc* могут быть син-



тезированы из  $H_2Pc$  или путем замены центрального атома в  $Li_2Pc$  или  $Na_2Pc$ , растворенных в безводном спирте или ацетоне, на атом металла [62]. Основная проблема – выделение из продукта реакции именно  $MPc$ , что, с учетом схожих физических свойств и крайне плохой растворимости фталоцианинов представляет собой крайне трудную задачу.

Другим подходом является синтез уже готового  $MPc$  с заданными периферийными заместителями из доступных прекурсоров. Несмотря на кажущуюся сложную структуру фталоцианинового комплекса, его синтез часто проходит в виде одноступенчатой реакции. В том случае, когда не требуется получение промышленных количеств готового продукта, наиболее популярным прекурсором являются фталонитрил (рис. 3а). В качестве источника иона металла используют хлориды, ацетаты, оксиды металлов либо тонко измельченный металлический порошок. Исходные реагенты смешивают в молярном отношении - 4 части фталонитрила на 1 часть атомов металла (часто с 10-20% избытком металла). Синтез проводят в обыкновенной лабораторной стеклянной посуде при  $\sim 180-220^\circ C$ , либо путем спекания исходных реагентов на открытом воздухе или под защитной атмосферой, либо путем кипячения реагентов в высококипящих органических растворителях, таких как хлорбензол, хиолин, нитробензол или 1-хлорнафталин. Выход готового продукта зависит от типа исходных реагентов и обычно колеблется в пределах 20-40%. Несмотря на относительно небольшой выход и достаточно высокую цену исходного реагента, синтез из фталонитрила является очень популярным в исследовательских работах, поскольку с его помощью можно легко получить фталоцианины практически всех металлов, кроме серебра и ртути, а при его применении не образуется большого количества трудноотделимых примесей [24, 63]. При получении  $CuPc$  в промышленных масштабах используют фталевый ангидрид (рис. 3б). Такой метод синтеза дает выход до 90%, однако требует наличия источника азота, такого как мочевины, и катализатора образования фталоцианинового макроцикла (например, молибдат аммония или борную кислоту). Эти дополнительные реагенты значительно ограничивают разнообразие функциональных групп, которые могут участвовать в реакции. Также синтез  $MPc$  проводят из фталимидов (рис. 3в) и некоторых других производных фталевой кислоты, однако это приводит к нестабильным результатам.



**Рис. 3.** Стандартные прекурсоры для синтеза незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов. фталонитрил (а), фталевый ангидрид (б), фталимид (в), 4-фторфталонитрил (г), 3-фторфталонитрил (д), 4,5-дифторфталонитрил (е), тетрафторфталонитрил (ж).

Фторзамещенные МРс синтезируют в основном по методикам, аналогичным синтезу незамещенных фталоцианинов, но с использованием соответственно фторзамещенных производных фталонитрила. Например, в работах [42, 64] описан синтез фторзамещенных фталоцианинов цинка из 3-фторфталонитрила, 4-фторфталонитрила, 4,5-дифторфталонитрила или тетрафторфталонитрила и ацетата цинка (рис. 3г-ж). Использование первых двух прекурсоров привело к образованию тетрафторированного фталоцианина цинка ( $ZnPcF_4$ ). При использовании 4,5-дифторфталонитрила получен  $ZnPcF_8$ , а тетрафторфталонитрила -  $ZnPcF_{16}$ . Таким же методом получают и фталоцианины других металлов, например гексадекафторированные фталоцианины меди ( $CuPcF_{16}$ ), кобальта ( $CoPcF_{16}$ ), железа ( $FePcF_{16}$ ) и ванадила ( $VOpF_{16}$ ) [65-67]. Стоит отметить, что поскольку молекулы 3-фторфталонитрила и 4-фторфталонитрила являются несимметрично замещенными, в результате синтеза с их участием образуется смесь из четырех различных изомеров тетрафторированного фталоцианина. Попытки разделения этих изомеров оказались не удачными, по причине их практически идентичных химических и физических свойств.

Существуют и менее стандартные подходы, например в [68] описан синтез  $\text{CuPcF}_8$  из 1,2-дибром-4,5-дифторбензола и цианида меди(I) в диметилформамиде (ДМФА). В работе [69]  $\text{ZnPcF}_8$  был получен путем кипячения в нитробензоле смеси 4,5-дифторфталевого ангидрида, ацетата цинка, мочевины и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В [70] из несимметрично замещенной 3,5-динитрофталевой кислоты были синтезированы  $\text{CuPcF}_8$ ,  $\text{CoPcF}_8$ ,  $\text{NiPcF}_8$  и  $\text{ZnPcF}_8$ . Для получения несимметрично замещенных фталоцианинов используют методику с промежуточным синтезом фторзамещенного субфталоцианина бора ( $\text{BsubPc}$ ), как было показано на примере синтеза  $\text{ZnPcH}_4\text{F}_{12}$  из  $(\text{BBr})\text{subPcF}_{12}$  [71]. У такого способа синтеза, однако, есть существенный недостаток, поскольку финальный продукт в виде додекафторированного фталоцианина металла получается из промежуточного фторзамещенного фталоцианина без металла  $\text{H}_2\text{PcF}_{12}$  (два атома водорода находятся в центре молекулы на месте металла), что требует достаточно трудоемкой процедуры очистки финального продукта от непрореагировавших остатков  $\text{H}_2\text{PcH}_4\text{F}_{12}$ .

Способы синтеза тетра-*трет*-бутилзамещенных фталоцианинов также не отличаются от способов получения их фторированных и незамещенных аналогов, и обычно представляют собой процедуру спекания или кипячения в высококипящем органическом растворителе смеси 4-*трет*-бутилфталонитрила и соответствующего источника иона металла. Так в работах [72-75] были получены тетра-*трет*-бутилзамещенные фталоцианины меди ( $\text{CuPc}(t\text{-Bu})_4$ ), цинка ( $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$ ), магния ( $\text{MgPc}(t\text{-Bu})_4$ ), кобальта ( $\text{CoPc}(t\text{-Bu})_4$ ) и ванадила ( $\text{VOpc}(t\text{-Bu})_4$ ). Аналогично тетрафторзамещенным фталоцианинам, из-за несимметричной природы 4-*трет*-бутилфталонитрила в результате реакции получается смесь из четырех различных изомеров.

Из-за наличия в продуктах синтеза большого количества легколетучих органических примесей, перед использованием синтезированных фталоцианинов проводят их очистку. Поскольку незамещенные и фторзамещенные фталоцианины практически не растворяются в органических растворителях и кислотах, популярным подходом является промывание реакционной смеси ацетоном, петролейным эфиром, этанолом или метанолом для удаления легкорастворимых органических примесей. Такой метод очистки сравнительно не трудоемкий и иногда применяется даже для фталоцианинов, приобретенных в готовом виде у коммерческих произво-

дителей химических реактивов [20, 76]. Для более тщательной очистки также используют кипячение с органическими растворителями в аппарате Сокслетта, промывку слабым раствором соляной кислоты и отгонку в вакууме легколетучих примесей при температурах порядка 200°C [77-79]. Метод очистки при помощи колоночной хроматографии не применяют в отношении незамещенных фталоцианинов из-за указанной выше их слабой растворимости, однако в литературе есть редкие примеры его использования в отношении фторированных фталоцианинов [80].

Одним из основных отличий тетра-*трет*-бутилзамещенных фталоцианинов является их высокая растворимость во многих органических растворителях, что дает больше возможностей для их очистки по сравнению с незамещенными и фторзамещенными аналогами. Для их очистки широко применяются колоночная хроматография в растворе органических растворителей (например, хлороформа, бензола или тетрагидрофурана) и перекристаллизация в петролейном эфире или толуоле [72, 74, 75, 81, 82].

Тем не менее, наиболее качественным способом очистки является градиентная сублимация в вакууме при температурах порядка 400-450°C и остаточном давлении паров  $1 \cdot 10^{-3}$  мбар или лучше. Такой метод подходит для всех описанных выше фтор- и *трет*-бутилзамещенных фталоцианинов и позволяет получать фталоцианины очень высокой степени очистки, особенно после двух последовательных сублимаций [73, 83-86]. Так, например, коммерческий фталоцианин меди (Sigma-Aldrich) трижды сублимирован и имеет чистоту не хуже 99.95%.

### 1.3 Кристаллическая структура фталоцианинов металлов

Одним из свойств незамещенных и замещенных фталоцианинов металлов является их склонность к образованию различных полиморфных кристаллических фаз. Полиморфизм  $H_2Pc$  и  $CuPc$  впервые был обнаружен в 1935 г. [87], еще до работ Робертсона, который определил, что выделенные им соединения  $PtPc$  являются полиморфными модификациями [13]. На данный момент (т.е. 80 лет спустя) для  $CuPc$  известно 10 полиморфных модификаций [88]. Поскольку физические свойства двух полиморфных модификаций одного и того же фталоцианина могут заметно отличаться, задача идентификации фазового состава синтезированных продуктов является крайне актуальной. Наиболее надежным способом идентификации кон-

кретной полиморфной модификации является определение ее кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа. При изучении монокристалла структура вычисляется по большому массиву измеренных интенсивностей отдельных дифракционных рефлексов, что уменьшает вероятность получения ошибочных экспериментальных данных и не дает простора для вольной интерпретации полученных результатов. Первые структуры фталоцианинов, которые были расшифрованы Робертсоном вручную в 1936 году, что для того времени являлось выдающимся достижением [11].

Далее в этом разделе будут рассмотрены структуры некоторых незамещенных ( $MPc$ ,  $M = Cu, Co, Zn, Pt, VO$ ) и гексадекафторзамещенных ( $MPcF_{16}$ ,  $M = Cu, Co, Zn$ ) фталоцианинов. Хотя в мои задачи не входило изучение фталоцианинов меди, но поскольку они являются наиболее изученными (известно 10 полиморфных модификаций) среди фталоцианинов переходных металлов, то имеющаяся информация может быть использована как первое приближение для идентификации и описания новых  $MPc$ .

### ***1.3.1 Методы выращивания монокристаллов фталоцианинов***

Из-за низкой растворимости незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов, методы получения монокристаллов достаточно ограничены и обычно сводятся к градиентной сублимации при 400-500°C в вакууме либо в разреженной атмосфере или непрерывном потоке инертного газа ( $Ar, N_2, CO_2$ ). Так, например, первые кристаллы фталоцианинов были выращены Линстедом и его коллегами при пониженном давлении в потоке  $CO_2$  при температуре порядка 500°C [10]. При выращивании кристаллов  $MPc$  ( $M = Cu, Ni, Zn$ ) в качестве газа-носителя использовали азот, аргон или гелий [89-92]. Процесс выращивания кристаллов протекает относительно быстро и обычно занимает несколько часов. Монокристаллы  $MPc$  вырастают в виде непрозрачных темно-фиолетовых длинных тонких иголок (точнее лент) с размерами порядка 10 мм × 1 мм × 0.1 мм, с совершенными гранями и металлическим блеском. В случае  $VOpc$  кристаллы выросли в виде тонких пластинок размерами порядка 2 мм × 2 мм × 0.2 мм [93]. Также в этой работе было описано получение кристаллов  $VOpc$  линейными размерами до нескольких микрон

путем медленного охлаждения насыщенных растворов VOPc в хинолине, 1-хлорнафталине и диметилформамиде.

В большинстве случаев кристаллы, полученные методом градиентной сублимации принадлежат к т.н.  $\beta$ -фазе, наиболее стабильной полиморфной модификации. Обозначения  $\beta$ -фазы как стабильной и  $\alpha$ -фазы как метастабильной впервые ввел Дж. фон Сушич в 1935г., и они применяются до сих пор. Кристаллы метастабильной  $\alpha$ -фазы обычно получают путем растворения соответствующего фталоцианина в концентрированной серной кислоте и выливания полученного раствора в ледяную воду [94]. Однако полученные таким образом кристаллы имеют субмикронные размеры и не подходят для монокристалльного анализа. Другим способом получения кристаллов  $\alpha$ -фазы является напыление на холодную подложку. При таком подходе удается получить кристаллы длиной в единицы и даже десятки микрон [95].

Аналогично незамещенным фталоцианинам, монокристаллы фторзамещенных фталоцианинов получают путем сублимации в вакууме или потоке инертного газа, что было продемонстрировано в [96,97] для  $\text{CuPcF}_{16}$ . Сублимация фторированных фталоцианинов идет при более высоких температурах, что связано с особенностями межмолекулярных взаимодействий. При этом монокристаллы обычно имеют заметно меньшие размеры по сравнению с монокристаллами незамещенных фталоцианинов. В литературе кристаллы  $\text{CuPcF}_{16}$  микронных размеров часто называют «нанолентами».

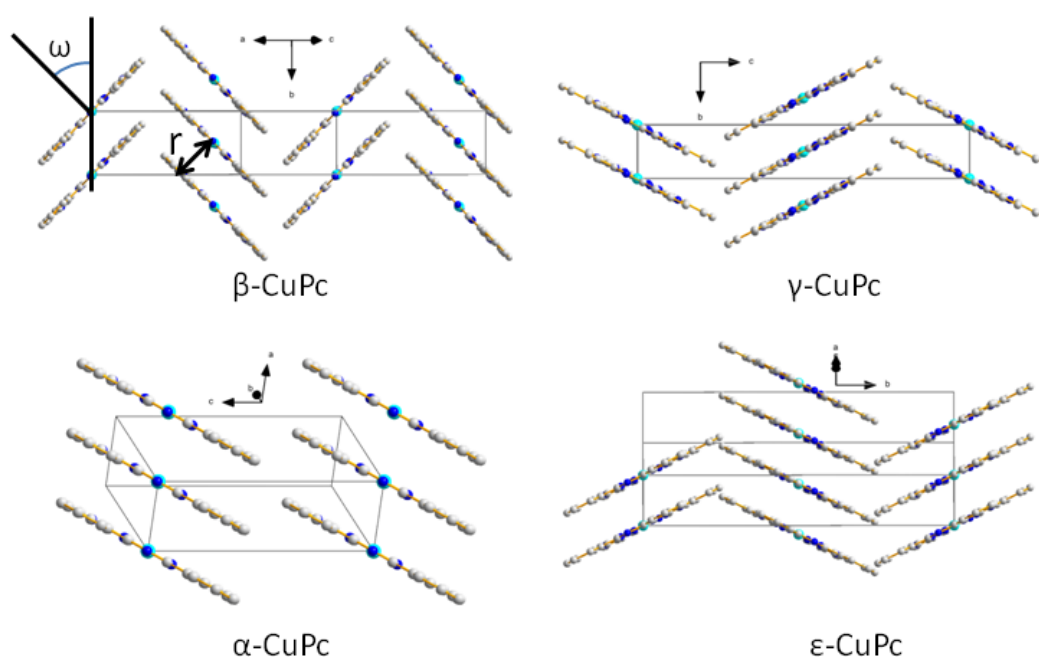
Несмотря на то, что тетра-*трет*-бутилзамещенные фталоцианины обладают высокой растворимостью в органических растворителях и способны к сублимации в вакууме без разрушения, рентгеноструктурных данных литературе нет. Такая ситуация не является чем-то необычным и обусловлена объемным *трет*-бутильным лигандом, который мешает образованию монокристаллов.

### ***1.3.2 Кристаллическая структура незамещенных фталоцианинов***

С момента определения первых кристаллических структур незамещенных фталоцианинов металлов прошло уже более 80 лет, и на данный момент количество структур фталоцианинов и их производных в базе CCDC [98] исчисляется сотнями. Тем не менее, благодаря склонности к образованию различных полиморфных

модификаций и определенной трудности получения качественных кристаллов вопрос определения кристаллической структуры незамещенных фталоцианинов до сих пор является актуальным.

Наиболее подробно изученным является фталоцианин меди (CuPc), для которого известны структуры четырех полиморфных модификаций:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\varepsilon$  [14, 88, 99] (рис. 4). Молекулы CuPc имеют практически плоскую конфигурацию. В указанных полиморфных фазах молекулы упакованы параллельно друг другу в плотные стопки, которые расположены либо «елочкой» (для  $\beta$ ,  $\gamma$  фаз), либо просто ровными стопками (в случае  $\alpha$ -фазы).



**Рис. 4.** Упаковка молекул CuPc в различных полиморфных модификациях. На примере  $\beta$ -CuPc показан угол упаковки  $\omega$  и расстояние между плоскостями соседних молекул  $r$ .

В  $\varepsilon$ -фазе молекулы также упакованы «елочкой», но соседние стопки молекул развернуты друг относительно друга. Основными параметрами таких упаковок является расстояние между соседними молекулами в стопке ( $r$ ) и угол наклона молекул в стопке ( $\omega$ ), т.е. угол между нормалью к плоскости молекулы и линией, проведенной через центральные атомы металлов (рис. 4). В случае  $\alpha$ -CuPc они составляют 3.44 Å и 25.2°, для  $\beta$ -фазы 3.34 Å и 45.8°, для  $\gamma$ -фазы 3.39 Å и 27.4°, для  $\varepsilon$ -фазы 3.28 Å и 49.0°. Хорошо видно, что по мере увеличения угла  $\omega$  в стопке расстояние  $r$  уменьшается.

Из 4-х структур CuPc только  $\beta$ -CuPc определена с использованием РСТА монокристалла, причем с относительно высоким  $R$ -фактором 7.3%. Структуры других модификаций ( $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\epsilon$ ) были определены с использованием дифракции поликристаллов. Уточнение структур  $\gamma$  и  $\epsilon$  фаз было проведено, опираясь на изоструктурность с  $\alpha$ -PtPc [15] и  $\chi$ -H<sub>2</sub>Pc [100] соответственно. Ряд полиморфных модификаций CuPc, однако, не ограничиваются лишь указанными четырьмя фазами, в литературе описаны еще шесть модификаций ( $\delta$ ,  $R$ ,  $\rho$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$  и  $\zeta$ ), кристаллические структуры которых не известны [88].

Явление изоморфизма очень широко распространено среди незамещенных фталоцианинов металлов, что в некоторых случаях может быть очень полезно, поскольку позволяет рассуждать о структурных свойствах новой или слабо изученной кристаллической фазы с центральным атомом металла одного типа, опираясь на известную структуру фталоцианина с другим центральным атомом металла. Так, например, структурой аналогичной  $\beta$ -CuPc обладают LiHPc,  $\beta$ -CoPc, LiPc, FePc, MnPc, NiPc,  $\beta$ -H<sub>2</sub>Pc,  $\beta$ -ZnPc, MgPc и BePc [101-109]. Структура  $\alpha$ -CuPc совпадает с  $\alpha$ -CoPc, а  $\gamma$ -фаза CuPc изоморфна  $\alpha$ -H<sub>2</sub>Pc и уже упомянутая выше  $\alpha$ -фаза PtPc [110]. Для PtPc также известна  $\gamma$ -фаза, у которой нет изоморфных аналогов, в этой структуре молекулы PtPc также упакованы в стопки «елочкой» [15] (рис. 5). Стоит отметить, что количество известных структур для  $\beta$ -модификаций фталоцианинов значительно больше, чем для любых других, что обусловлено их наибольшей стабильностью.

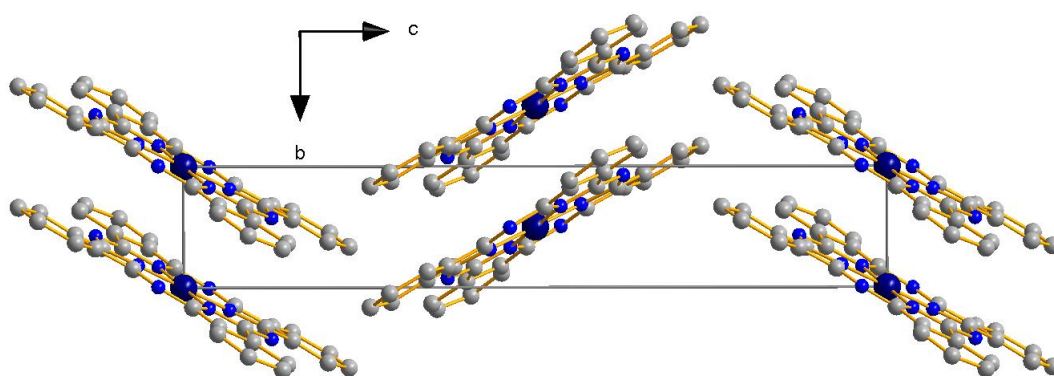


Рис. 5. Упаковка молекул в структуре  $\gamma$ -PtPc.

Упаковка молекул VOPc и TiOPc обусловлена наличием аксиального заместителя в виде атома кислорода, который искажает плоскую конфигурацию молекулы – атом металла выходит из плоскости центрального макроцикла, а связь металл-

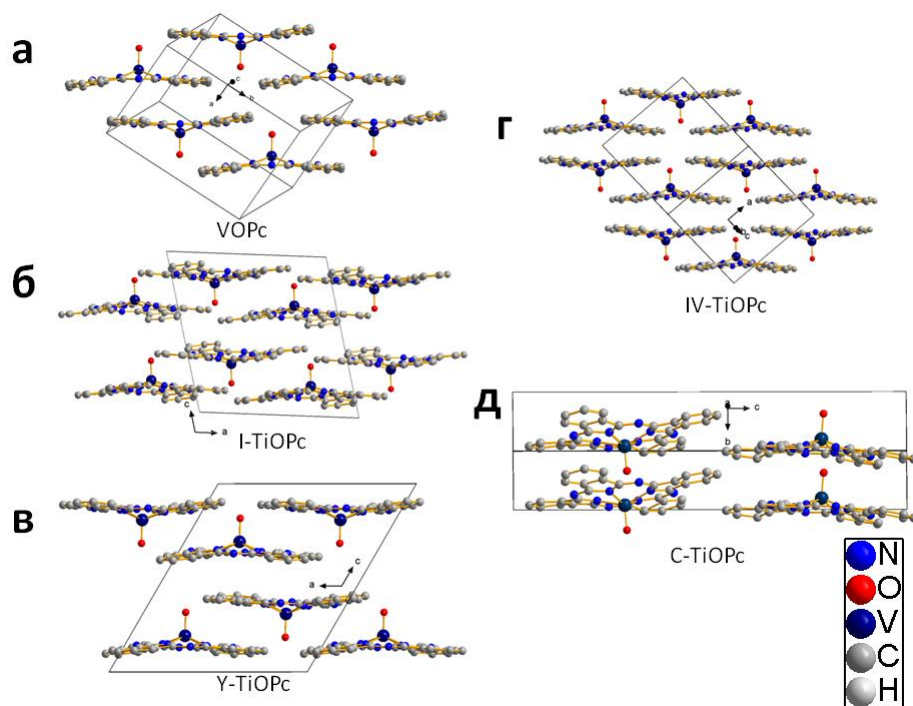


кислород расположена перпендикулярно плоскости молекулы. Для VOPc известна одна кристаллическая структура – триклинная-II [111, 112], молекулы VOPc упакованы в ней друг навстречу другу в своеобразные цепочки таким образом, что атом кислорода одной молекулы расположен между двумя противоположными молекулами в цепочке (рис. 6а). Такой же структурой обладает и триклинная-II фаза TiOPc. Для TiOPc также известны структуры еще четырех кристаллических фаз. В I-моноклинной структуре (рис. 6б) молекулы упакованы в двумерные слои, где атом кислорода одной молекулы контактирует уже с четырьмя соседними молекулами [113]. В Y-моноклинной структуре (рис. 6в) молекулы упакованы аналогично, но повернуты друг относительно друга на другой угол [114]. Структура IV-триклинной модификации (рис. 6г) имеет менее плотную упаковку молекул в слое по сравнению с I-моноклинной [115]. В структуре C-моноклинной модификации (рис. 6д) молекулы расположены друг над другом в «стопках» с чередующимся между стопками направлением связи Ti=O [116]. Три последние структуры (Y-моноклинная, IV-триклинная и C-моноклинная), однако, получены из порошковых данных и обладают весьма большими значениями R-факторов: 18.8% для Y-моноклинной, 28% для IV-триклинной и 23% для C-моноклинной, что ставит под сомнение их достоверность.

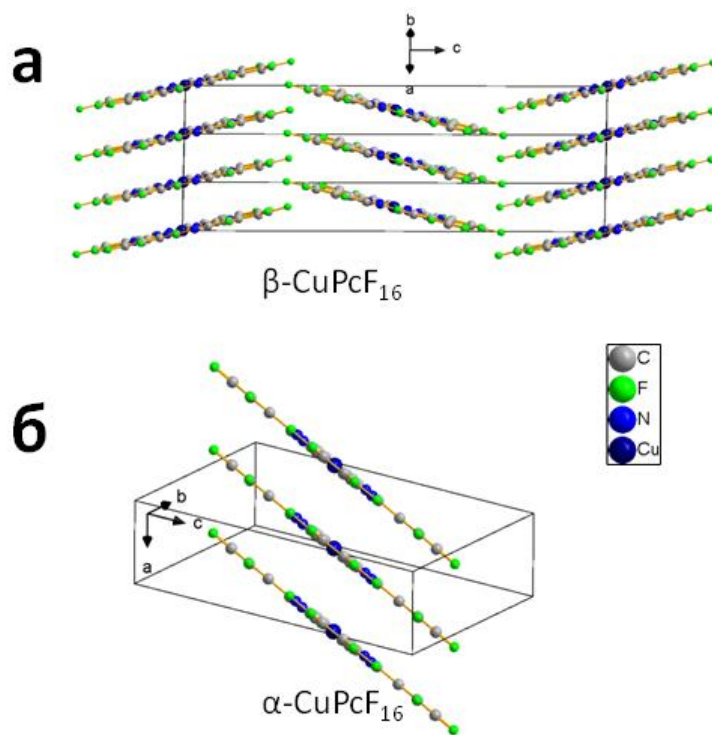
### ***1.3.3 Кристаллическая структура фторзамещенных фталоцианинов***

В отличие от своих незамещенных аналогов, кристаллические структуры фторзамещенных фталоцианинов изучены крайне поверхностно. На текущий момент в базе CCDC содержатся всего четыре структуры фторированных фталоцианинов металлов: две CuPcF<sub>16</sub> [117, 118], CoPcF<sub>16</sub> и ZnPcF<sub>16</sub> [20]. Все четыре структуры имеют триклинную сингонию. Как и в случае со своими незамещенными аналогами, молекулы фторированных фталоцианинов сохраняют плоскую конформацию и упаковываются в стопки. В структуре CuPcF<sub>16</sub> [117] (FUJPUW) молекулы упакованы в стопки, расположенные «елочкой» с углом наклона 47.36° и расстоянием между молекулами 3.26 Å (рис. 7а). Кристаллические структуры CoPcF<sub>16</sub> и ZnPcF<sub>16</sub> полностью изоморфны CuPcF<sub>16</sub>. Во второй модификации CuPcF<sub>16</sub> [118] (FUJPUW01) кристаллы были получены осаждением на холодную подложку (оксидированный кремний). В этой структуре молекулы упакованы в стопки, которые

уложены в одном направлении (угол наклона  $48.53^\circ$ , расстояние между молекулами  $3.22 \text{ \AA}$ ) (рис. 7б).



**Рис. 6.** Упаковки молекул в структурах VOPc и TiOPc.



**Рис. 7.** Упаковки молекул в двух полиморфных модификация CuPcF<sub>16</sub>

Ситуация со структурами  $MPcF_{16}$  полностью аналогична с  $MPc$ : для каждого комплекса существует несколько полиморфных модификаций, молекулы с различными центральными металлами-комплексообразователями имеют изоморфные структуры, в кристаллах, полученных сублимацией на горячую поверхность, молекулы упакованы «елочкой», а при осаждении на холодную подложку молекулы упаковываются параллельными стопками. Описанная ситуация полностью аналогична поведению  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз незамещенных фталоцианинов. Хотя в оригинальной публикации тип полиморфной модификации полученных структур не указан, можно с большой уверенностью отнести первую структуру  $CuPcF_{16}$  и обе структуры  $CoPcF_{16}$  и  $ZnPcF_{16}$  к стабильной  $\beta$ -фазе, а вторую известную структуру  $CuPcF_{16}$  к метастабильной  $\alpha$ -фазе.

#### 1.4 Тонкие слои фталоцианинов

В настоящее время в отрасли микроэлектроники получили широкое распространение технологии тонкопленочных полупроводниковых приборов и интегральных схем. Непрерывно продолжающаяся миниатюризация приводит к тому, что современные микроэлектронные технологические процессы оперируют на уровне единиц нанометров или, в некоторых случаях, даже на уровне отдельных молекулярных слоев. В такой ситуации помимо традиционных объемных полупроводниковых материалов (например, монокристаллический кремний, арсенид галлия и т.д.) становятся популярными органические полупроводниковые материалы. Незамещенные и замещенные фталоцианины металлов являются одним из перспективных классов органических полупроводников, поскольку обладают несколькими важными физическими и полупроводниковыми свойствами: способность к термическому осаждению в вакууме, высокая химическая стабильность, возможность изменять тип проводимости в зависимости от периферийных заместителей [119-122] и способность к образованию гладких высокоориентированных тонких слоев на поверхности подложки [123-125]. Однако, в зависимости от способа нанесения, толщины нанесенного слоя и условий нанесения физические свойства пленок могут значительно варьироваться. На текущий момент существует большое количество работ, посвященных исследованию структурных особенностей тонких слоев замещенных и незамещенных фталоцианинов металлов. Несмотря на это, за-

висимость структуры, морфологии и фазового состава тонких пленок от их предыстории (метод и условия нанесения, материал подложки, нагревание, и т.д.) исследована лишь фрагментарно, часто с большим количеством сомнительных или прямо противоречащих друг другу данных.

Такая ситуация обусловлена несколькими факторами. Основным препятствием является толщина исследуемых слоев - в большинстве работ она составляет десятки нанометров [126-128] и редко достигает одного микрона и более. Молекула фталоцианина имеет линейные размеры приблизительно 1.2 нм x 1.2 нм, что в случае вертикальной ориентации молекул относительно плоскости подложки дает для пленки толщиной 40 нм всего 33 молекулярных слоя. Такое небольшое количество молекулярных слоев проявляется в виде широких и слабоинтенсивных дифракционных пиков на дифрактограмме. Также ограничивающим фактором является склонность молекул фталоцианина к образованию преимущественно ориентированных тонких слоев, что проявляется в виде дифрактограмм, на которых присутствуют дифракционные пики только от одной группы плоскостей. В сочетании с небольшой толщиной исследуемых образцов это приводит к тому, что типичная дифрактограмма тонких пленок фталоцианинов, полученная с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ ), выглядит как один относительно широкий слабоинтенсивный пик в области  $6\text{-}7^\circ 2\theta$ .

Идентификация кристаллической фазы по одному дифракционному пику может быть вполне обоснованной, но в случае фталоцианинов существует несколько критических проблем. Первая из них обусловлена большой ошибкой измерения межплоскостных расстояний  $d$  в области малых углов. Так, во многих статьях авторы приводят положение дифракционного максимума без учета фона дифрактограммы, который в области малых углов нелинейный и имеет относительно высокий уровень из-за влияния первичного пучка рентгеновского излучения. В комбинации с низкой интенсивностью наблюдаемого дифракционного пика это приводит к тому, что часто положения максимумов наблюдаемых дифракционных пиков измеряют с точностью не лучше десятой доли градуса. Для фталоцианинов, однако, такая точность в некоторых случаях может являться недопустимой. Так, например, для упомянутых ранее  $\alpha\text{-CoPc}$  и  $\beta\text{-CoPc}$  первые дифракционные пики имеют близкие положения  $6.91$  и  $7.04^\circ 2\theta$ , что может привести к ошибке определения кристал-

лической фазы. В случае же одновременного присутствия двух фаз задача их разделения будет являться практически неразрешимой. Второй проблемой является непостоянство параметров кристаллической решетки фталоцианинов в тонких слоях и их несоответствие параметрам решетки, измеренных на монокристаллах. Так, например, параметры решетки  $\alpha$ -ZnPc могут «плавать» в широких пределах в зависимости от температуры подложки во время осаждения пленок. Третьей проблемой является наличие кристаллических фаз, для которых не существует каких-либо кристаллографических данных, как можно видеть на примере десяти полиморфных модификаций CuPc, из которых только для четырех известны кристаллические структуры, и только для двух эти структуры были расшифрованы по данным монокристаллической дифракции.

Учитывая все вышесказанное, можно сделать вывод, что не имеет смысла обобщать данные и выводы, полученные в одной работе для конкретного образца на все тонкие слои такого же химического состава или тонкие слои, образованные фталоцианином со схожей структурой. Поэтому далее будут рассмотрены примеры исследования в литературе только тех фталоцианинов металлов, которые были использованы в данной работе.

#### ***1.4.1 Методы осаждения слоев фталоцианинов металлов***

Классическими методами получения тонких слоев являются растворные методы - центрифугирование капли раствора на поверхности («spin coating») и методы Лэнгмюра-Блоджетт и Лэнгмюра-Шеффера. Эти методы применимы для фталоцианинов, хорошо растворимых в органических растворителях и широко используются для нанесения тонких слоев тетра-*трет*-бутилзамещенных фталоцианинов. Так, например, в работе [129] было проведено исследование монослоя тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина цинка, полученного путем капания на водную поверхность раствора  $ZnPc(t-Bu)_4$  в хлороформе. В работе [130] пленки  $ZnPc(t-Bu)_4$ , нанесенные методом Лэнгмюра-Блоджетт на кварцевое стекло выдерживали нагревание при 200°C, что указывает на стабильность пленок, получаемых таким методом. Хорошо изучены тонкие пленки тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина меди. В литературе опубликовано большое количество работ по получению пленок  $CuPc(t-Bu)_4$  методом Лэнгмюра-Блоджетт

[131, 132], Ленгмюра-Шеффера [133, 134] или просто методом центрифугирования [135].

Растворные методы нанесения применяются по отношению к незамещенным  $MPc$  значительно реже, по причине их слабой растворимости в органических растворителях. Существует лишь несколько работ по нанесению на подложку методом Ленгмюра-Блоджетт тонких пленок  $H_2Pc$ , растворенного в смеси нескольких растворителей (ацетон/хлороформ/мезитилен) [136, 137], а также тонких пленок  $MnPc$ , растворенного в тетрагидрофуране, [19] и  $ZnPc$ , растворенного в диметилформамиде [18]. Также в качестве растворителя могут быть использованы кислоты, например трифторуксусная кислота, как показано на примере получения тонких слоев  $CoPc$  и  $CuPc$  [138, 139]. Приемлемая растворимость фталоцианинов в трифторуксусной кислоте также может быть использована для нанесения тонких слоев методом центрифугирования [140]. Аналогично обстоят дела и с фторзамещенными фталоцианинами. Так, в [141] методом Ленгмюра-Блоджетт были получены тонкие пленки  $ZnPcF_{16}$ , растворенного в метаноле и хлороформе.

Основным методом нанесения тонких слоев как незамещенных, так и фторзамещенных фталоцианинов является метод термического осаждения в вакууме. Обычно небольшое количество очищенного (часто двукратной сублимацией) порошка фталоцианина помещают в ячейку Кнудсена или в открытый тигель и нагревают до температуры 400-500°C. При этом молекулы фталоцианина осаждаются в виде тонких поликристаллических слоев на поверхности подложки. Процесс напыления проводится при относительно высоком вакууме ( $10^{-5} \div 10^{-6}$  мбар) и обычно занимает от нескольких десятков минут до нескольких часов. Толщина полученных пленок контролируется либо эмпирически, либо методом пьезоэлектрического микровзвешивания и может варьироваться в широких пределах от десятков нанометров и до единиц микрон. В качестве подложек может быть использован широкий выбор материалов, таких как кремний, стекло, металлическая фольга, полимерные пленки, кристаллы галогенидов ( $NaCl$ ,  $KBr$ ,  $NaI$  и др.). В большинстве работ температура подложек приблизительно равна комнатной, либо просто не контролируется, хотя авторы некоторых работ целенаправленно охлаждали подложку до температур жидкого азота или ниже, либо нагревали до 200-250°C [43, 44, 64, 124].

Метод термического осаждения в вакууме пригоден для всех рассматриваемых типов фталоцианинов: незамещенных, фторзамещенных и тетра-*трет*-бутилзамещенных. Так, например, в работе [142] тонкие слои (50 нм)  $\text{CoPc}$  были нанесены на кремниевые подложки при контроле толщины методом пьезоэлектрического микровзвешивания, в работе [143] пленки  $\text{CuPc}$  толщиной 700 нм наносили на стеклянные подложки при температурах подложки от 30 до 120°C, а в работе [144] пленки  $\text{ZnPc}$  толщиной от 10 нм до 1000 нм напыляли на стеклянные подложки при температурах подложек от 30 до 200°C. Аналогично проводят и процесс осаждения фторзамещенных фталоцианинов, как можно видеть на примере работ [122, 145], где с использованием метода термического осаждения в вакууме на поверхности стеклянных и кремниевых подложек были получены тонкие слои  $\text{ZnPcF}_x$  и  $\text{CuPcF}_x$ , где  $x = 4, 8, 16$ . При осаждении на чистую поверхность некоторых кристаллов может наблюдаться эпитаксиальный рост пленок фталоцианинов, как например, в случае напыления  $\text{VOPcF}_{16}$  на кристаллы галогенидов щелочных металлов [146, 147] или при нанесении  $\text{FePc}$  на поверхность золота [148].

Относительно схожие физические параметры незамещенных и фторированных фталоцианинов при использовании метода термического осаждения в вакууме позволяют наносить пленки смешанного состава, как путем одновременного напыления из двух разных источников (например,  $\text{CuPc}/\text{CuPcF}_{16}$  [149]), так и предварительно приготовленных в разных пропорциях смесей (например,  $\text{ZnPc}/\text{ZnPcF}_x$ ,  $x = 4, 8, 16$  [150]).

В отношении тетра-*трет*-бутилзамещенных фталоцианинов метод термического осаждения в вакууме используется заметно реже по сравнению с методом Лэнгмюра-Блоджетт. Тем не менее, в работах [151, 152] тонкие пленки  $\text{CuPc}(t\text{-Bu})_4$  и  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$  были успешно нанесены на поверхность меди и стекла.

Отдельно стоит упомянуть об оригинальном методе получения пленок фталоцианинов путем их синтеза «*in situ*» на поверхности подложки. При таком подходе источником иона металла выступает либо сама подложка, либо предварительно нанесенное на нее металлическое покрытие, а сам синтез происходит путем помещения подложки в расплав соответствующего фталонитрила [153, 154].

#### 1.4.2 Слои незамещенных фталоцианинов металлов

Тонкие слои незамещенных фталоцианинов металлов изучаются уже на протяжении длительного времени, а количество публикаций с их упоминанием исчисляется тысячами. Тем не менее, структура, фазовый состав и параметры кристаллических фаз для многих из них остаются слабо изученными.

Для фталоцианина кобальта известны кристаллические структуры двух полиморфных модификаций: стабильной  $\beta$ -CoPc [102] и метастабильной  $\alpha$ -CoPc [155]. При нанесении на подложку методом термического осаждения в вакууме CoPc формирует мелкие кристаллиты  $\alpha$ -фазы с ярко выраженной кристаллическостью, ориентированные вдоль направления [001] [156]. На дифрактограмме это проявлялось в виде узкого одиночного дифракционного пика с положением  $\sim 6.9^\circ 2\theta$ . При повышенной температуре подложки (90, 150 и 180°C) CoPc осаждалась в виде  $\beta$ -фазы, с преимущественной ориентацией вдоль направления [100] [157]. В этом случае на дифрактограмме также был виден одиночный пик, но уже с положением  $\sim 7.0^\circ 2\theta$ . При нагреве подложки с нанесенной тонкой пленкой  $\alpha$ -CoPc можно наблюдать явление фазового перехода CoPc из метастабильной  $\alpha$ -фазы в стабильную  $\beta$ -фазу [158]. Фазовые превращения начинаются при температуре порядка 200°C и протекают относительно медленно, полное превращение CoPc в  $\beta$ -фазу происходит только при температуре 300°C.  $\beta$ -фаза CoPc стабильна при нагреве, однако в работе [159] показано, что для пленки толщиной 150 нм размер ОКР постепенно возрастал до 28 нм при повышении температуры отжига до 135°C, но уменьшался до 14 нм при отжиге при 185°C, что могло быть признаком постепенного испарения  $\beta$ -CoPc с поверхности подложки. В то же время работе [160] пленки  $\beta$ -CoPc толщиной 500 нм отжигали при 200°C, а оценка ОКР кристаллитов после нагрева дала значение 28 нм. Еще более несогласованные результаты были опубликованы в [161]: пленку  $\alpha$ -CoPc толщиной 518 нм отжигали в вакууме при 350°C в течение 2 часов, причем фазовый переход из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу не наблюдался. Измеренное положение дифракционного пика на дифрактограмме было равно  $6.88^\circ 2\theta$ , что делает маловероятным возможность ошибочной идентификации  $\beta$ -CoPc как  $\alpha$ -CoPc. Таким образом, можно сделать вывод, что фазовый состав пленки CoPc зависит от температуры подложки в процессе нанесения, но при этом фазовые превращения и



температурная стабильность уже нанесенной пленки не постоянны и возможно зависят от материала подложки или толщины пленки.

Хотя во всех рассмотренных работах, посвященных исследованию тонких пленок CoPc, рассматриваются только  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы, разнообразие полиморфов CoPc на этом не исчерпывается. В работе [162] проводили синтез CoPc путем нагрева в жидком бутилгликоле смеси фталонитрила и хлорида кобальта с добавлением диазабициклоундецена в качестве катализатора. При температуре синтеза ниже  $80^\circ\text{C}$  образовавшийся порошок CoPc состоял из чистой  $\alpha$ -фазы, а при температуре синтеза выше  $130^\circ\text{C}$  - из чистой  $\beta$ -фазы. Однако при температуре синтеза от  $80^\circ\text{C}$  до  $130^\circ\text{C}$  вместо ожидаемой смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз полученный кристаллический порошок CoPc состоял из промежуточной  $\varepsilon$ -фазы. Авторы не предприняли попыток по определению кристаллической структуры или ПЭЯ  $\varepsilon$ -фазы, но привели измеренные положения дифракционных пиков, из которых следует, что гипотетическая пленка  $\varepsilon$ -CoPc должна иметь первый дифракционный пик с положением  $7.6^\circ 2\theta$ , что значительно отличается от положений пиков для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

Также существует некоторая неоднозначность с ПЭЯ и структурой  $\alpha$ -CoPc. Исходя из опубликованных структурных данных, кристаллографические характеристики  $\alpha$ -CoPc:  $a = 12.09$ ,  $b = 3.754$ ,  $c = 12.80$  Å,  $\alpha = 88.96$ ,  $\beta = 90.97$ ,  $\gamma = 95.09^\circ$ ,  $V = 578.5$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P-1$ . Вместе с этим, Ashida et al [163] при помощи электронной микродифракции определил ПЭЯ для ряда пленок фталоцианинов металлов, в том числе и для CoPc:  $a = 25.88$ ,  $b = 3.750$ ,  $c = 14.08$  Å,  $\beta = 90.2^\circ$ ,  $V = 2337$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $C2/c$ . Используя данные ПЭЯ, можно вычислить, что  $2\theta$  положение первого дифракционного пика на дифрактограмме такой пленки должно быть равно  $6.84^\circ$ , что довольно близко к описанным в литературе экспериментально измеренным положениям дифракционного пика на дифрактограммах тонких пленок  $\alpha$ -фазы. Помимо ПЭЯ CoPc в [163] приведены ПЭЯ для тонких пленок CuPc и PtPc, которые также имеют пространственную группу  $C2/c$  и угол  $\beta$  близкий к  $90^\circ$ . В отличие от CoPc, однако, в кристаллографической базе данных существуют структуры с такими параметрами, это изоморфные друг другу  $\gamma$ -CuPc [88] и  $\alpha$ -PtPc [15]. Таким образом, можно сделать вывод, что помимо  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз тонкие слои CoPc могут осаждаться в виде  $\gamma$ -фазы, причем близкое угловое

положение первых пиков  $\alpha$ - и  $\gamma$ - фаз ставит под сомнение правильность определения фазового состава пленок CoPc [59, 156].

Ситуация с пленками ZnPc во многом аналогична CoPc. В кристаллографической базе данных существует только структура стабильной  $\beta$ -фазы ZnPc [108]. Для  $\alpha$ -фазы не известна ни кристаллическая структура, ни ПЭЯ. В работе [164] влияние отжига на тонкие пленки ZnPc было изучено при помощи электронной микродифракции. Авторы оценили ПЭЯ тонких пленок ZnPc как  $a = 12.3$ ,  $b = 3.80$ ,  $c = 12.8 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 96^\circ$ ,  $V = 594 \text{ \AA}^3$  и идентифицировали тонкие пленки как  $\alpha$ -фазу изоморфную  $\alpha$ -CuPc и  $\alpha$ -CoPc. Также было показано, что аналогично тонким слоям  $\alpha$ -CoPc,  $\alpha$ -ZnPc трансформируется в  $\beta$ -ZnPc при нагревании подложки, но фазовый переход происходит при более низких температурах, от 100 до 200°C. Вместе с этим в работе [165] указано, что тонкие слои ZnPc могут иметь параметры аналогичные  $\gamma$ -CuPc. Таким образом, для ZnPc повторяется ситуация с неоднозначностью определения фазового состава тонких пленок, осажденных на холодную подложку. Кроме того, параметры кристаллической решетки тонких слоев ZnPc, по-видимому, могут сильно изменяться в зависимости от материала и температуры подложки при напылении.  $2\theta$  положение первого дифракционного пика  $\beta$ -ZnPc равно  $7.05^\circ 2\theta$  [108], а для  $\alpha$ -ZnPc -  $6.89^\circ 2\theta$  [165]. При этом в статье [144] измеренные положения первого дифракционного пика колеблются от  $6.64$  до  $7.24^\circ 2\theta$  в зависимости от температуры подложки при напылении, а авторы связывают столь сильные вариации в параметрах кристаллической решетки с микронапряжениями, возникающими в тонкой пленке при остывании подложки после напыления. Также в двух работах Kobayashi et al [166, 167] приведены дифрактограммы порошка ZnPc после кипячения в различных органических растворителях. Помимо уже известных  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз обнаружена метастабильная  $\chi$ -форма, которая возникает при фазовом переходе из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу. Хотя авторы не приводят положение основного дифракционного пика  $\chi$ -фазы, визуально анализируя его положение и учитывая характер  $\chi$ -фазы как промежуточной между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами, можно сделать предположение, что  $\chi$ -ZnPc изоморфен  $\varepsilon$ -CoPc.

По сравнению с фталоцианинами кобальта и цинка, фталоцианин палладия изучен в значительно меньшей степени, а данные о структуре его тонких пленок фрагментарны и противоречивы. A. Kempa и J. Dobrowolsky в своей работе [168]

описывают три кристаллические фазы PdPc.  $\beta$ -PdPc получен при синтезе в кипящем нитробензоле.  $\alpha$ -PdPc получен классическим методом путем выливания на лед раствора PdPc в концентрированной серной кислоте.  $\gamma$ -PdPc получен медленным постепенным разбавлением раствора PdPc в концентрированной серной кислоте. Авторы отметили, что такой метод позволил получить более крупные кристаллиты по сравнению с  $\alpha$ -PdPc. ПЭЯ и структуры полиморфных модификаций PdPc не приводятся, но из анализа приведенных списков обнаруженных дифракционных пиков можно сделать вывод, что  $\alpha$ -PdPc и  $\gamma$ -PdPc, по-видимому, являются одной и той же полиморфной модификацией, но с разными размерами кристаллитов. В этом случае первый дифракционный пик  $\beta$ -PdPc должен иметь угловое положение  $6.76^\circ$ , а первый пик  $\gamma$ -PdPc –  $6.69^\circ 2\theta$ .

В работе [169] описан фазовый переход в тонких пленках PdPc. Напыленный на подложку тонкий слой, который авторы идентифицировали как  $\alpha$ -фазу, имеет одиночный дифракционный пик (200) с  $2\theta = 6.73^\circ$ , положение которого не изменяется при нагреве подложки до  $200^\circ\text{C}$ . При  $300^\circ\text{C}$ , однако, положение максимума дифракционного пика резко смещается в сторону больших углов и становится равным  $7.05^\circ 2\theta$ . Авторы идентифицируют этот пик как пик (100)  $\beta$ -фазы. Несмотря на то, что в этой работе дифракционным пикам приписаны индексы, а  $\alpha$ -фазу PdPc называют «тетрагональной», никаких ссылок на структурные исследования полиморфных модификаций PdPc авторы не приводят. В статье [170] с использованием синхротронного излучения для тонких пленок PdPc получили значение положения максимума дифракционного пика равное  $13.2 \text{ \AA}$  ( $6.70^\circ 2\theta$  для  $\text{CuK}\alpha$ -излучения), что хорошо соотносится с результатами [168]. В работе [171] дифракционный пик с максимумом в  $6.75^\circ 2\theta$  идентифицировали как (200) пик тетрагональной  $\alpha$ -фазы, но, как и в случае с [169], предпосылки для таких выводов не ясны. Кроме того, в работах [172, 173] дифракционные пики с максимумами в  $6.65^\circ$  и  $6.89^\circ 2\theta$  также приписывают пику (200)  $\alpha$ -фазы, что вносит еще большую путаницу. В результате можно сделать вывод, что у PdPc существует как минимум три полиморфные модификации, и, также как и в случае с CoPc и ZnPc, в тонких пленках PdPc происходит фазовый переход при нагреве до  $300^\circ\text{C}$ . Вместе с этим, отсутствие каких-либо достоверных данных о ПЭЯ и структуре полиморфных модификаций сильно затрудняет анализ фазового состава тонких пленок PdPc.

### 1.4.3 Слои фторзамещенных фталоцианинов металлов

По сравнению с незамещенными фталоцианинами, структура и фазовый состав фторзамещенных фталоцианинов исследованы лишь поверхностно. Из всех комплексов, рассматриваемых в данной работе, единственным хорошо описанным в литературе является гексадекафторзамещенный фталоцианин ванадила ( $\text{VOPcF}_{16}$ ). Хотя кристаллическая структура  $\text{VOPcF}_{16}$  не известна, существует несколько работ, в которых приведены различные оценки ПЭЯ. Так, в [174] пленки  $\text{VOPcF}_{16}$  толщиной 20 нм, напыленные на кристаллы  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , изучали при помощи метода электронной микроскопии. Авторы показали, что тонкие слои  $\text{VOPcF}_{16}$  образуют эпитаксиальные пленки на поверхности монокристаллической подложки, при этом  $\text{VOPcF}_{16}$  расположены параллельно поверхности подложки. Опираясь на полученные изображения и известные параметры решетки для монокристаллических подложек, авторы определили кристаллическую фазу тонких пленок  $\text{VOPcF}_{16}$  как тетрагональную, с параметром решетки  $a = 14.7 \text{ \AA}$ . В этой же работе приведены ПЭЯ моноклинной фазы  $\text{VOPcF}_{16}$ , полученные путем индифференцирования порошковой дифрактограммы:  $a = 13.9$ ,  $b = 13.2$ ,  $c = 14.5$  и  $\beta = 102.8^\circ$ . Таким образом, для  $\text{VOPcF}_{16}$  возможно существование как минимум двух полиморфных кристаллических фаз. В работе [174] также было показано, что при эпитаксиальном росте тонких пленок  $\text{VOPcF}_{16}$  параметр их кристаллической решетки может изменяться в меньшую сторону на 16.8% от исходного. Аналогичные результаты также были получены в работах [146] и [147], причем в последней с помощью электронной дифракции определили ПЭЯ тетрагональной фазы тонких пленок  $\text{VOPcF}_{16}$ :  $a = 14.7$ ,  $c = 6.2 \text{ \AA}$ , что совпадает с данными полученными в [174].

В работе [175] с помощью метода электронной микродифракции исследовали поведение тонких пленок  $\text{VOPcF}_{16}$ , напыленных при различных температурах подложки. Авторы показали, что нанесенные при комнатной температуре тонкие слои  $\text{VOPcF}_{16}$  хорошо упорядочены и состоят из упомянутой ранее тетрагональной фазы, которой было присвоено наименование  $\alpha$ -фазы. При повышении температуры подложки в процессе осаждения эта фаза постепенно заменяется на менее ориентированную  $\beta$ -фазу, ПЭЯ которой были оценены как:  $a = 14.8$ ,  $b = 3.7$ ,  $c = 27 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . При температуре подложки  $200^\circ\text{C}$  тонкие слои  $\text{VOPcF}_{16}$  состояли

полностью из  $\beta$ -фазы, а молекулы были ориентированы параллельно плоскости подложки. Аналогичные результаты были получены в работе [176], в которой показано, что дифрактограмма тонких слоев  $\text{VOPcF}_{16}$ , нанесенных на холодную подложку, содержит один узкий сильный дифракционный пик с максимумом  $6.19^\circ 2\theta$ , что указывает на высокую степень кристалличности и ориентированности осажденной пленки. При отжиге с пошаговым увеличением температуры интенсивность дифракционного пика постепенно падает, пока он полностью не исчезает при  $220^\circ\text{C}$ . Вместо пика на  $6.19^\circ 2\theta$  возникают два более широких и размытых пика на  $14.42$  и  $29.01^\circ 2\theta$ . Таким образом, можно сделать вывод, что осажденные на холодную подложку тонкие слои  $\text{VOPcF}_{16}$  состоят из метастабильной  $\alpha$ -фазы, которая при нагреве превращается в стабильную  $\beta$ -фазу, при этом уменьшается степень ориентированности тонких слоев. Также возможно существование третьей кристаллической фазы, ПЭЯ которой были определены по порошковой дифрактограмме.

Тетрафторированные фталоцианины исследованы крайне поверхностно, никаких систематических исследований их кристаллической структуры не проводилось. Несмотря на то, что в литературе подробно описан синтез тетра-, окта-, додека- и гексадекафторзамещенных фталоцианинов цинка [64,71], единственный пример дифрактограммы тонких слоев  $\text{ZnPcF}_4$  приведен в работе [150], где проведено сравнение дифрактограмм  $\text{ZnPc}$  и  $\text{ZnPcF}_4$ . Аналогично тонкой пленке незамещенного фталоцианина цинка, на дифрактограмме  $\text{ZnPcF}_4$  присутствует один дифракционный пик с максимумом в  $6.78^\circ 2\theta$ , что указывает на наличие преимущественной ориентации. Авторы не указывают температуру подложки во время нанесения тонких слоев, но поскольку на приведенной ими дифрактограмме тонкой пленки  $\text{ZnPc}$  максимум дифракционного пика расположен в  $7.05^\circ 2\theta$  (что соответствует  $\beta$ -фазе), можно ожидать, что температура подложки была значительно выше комнатной.

Каких-либо упоминаний о  $\text{CoPcF}_4$ ,  $\text{PdPcF}_4$  и  $\text{PdPcF}_{16}$  в литературе не найдено, наиболее близкой к теме данной работы можно назвать статью [177], где описан синтез тетрахлорированного фталоцианина палладия ( $\text{PdPcCl}_4$ ).

#### 1.4.4 Слои тетра-трет-бутилзамещенного фталоцианина цинка

Для тетра-трет-бутилзамещенного фталоцианина цинка известно как минимум 2 кристаллические фазы. В работе [178] были определены ПЭЯ  $\alpha$ -ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> ( $a = 18.35$ ,  $b = 19.20$ ,  $c = 5.41$  Å,  $\beta = 112.4^\circ$ , моноклинная сингония) и  $\beta$ -ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> ( $a = 17.85$ ,  $b = 19.20$ ,  $c = 5.27$  Å,  $\beta = 108^\circ$ , моноклинная сингония). Достоверность этих результатов, однако, остается под вопросом, поскольку для  $\beta$ -фазы индифференцирование проводилось по 7 измеренным межплоскостным расстояниям, что явно недостаточно для нормального уточнения. Такая ситуация возникает из-за слабой кристалличности порошка ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub>, которая в свою очередь вызвана объемным трет-бутильным лигандом, мешающим образованию плотной кристаллической упаковки. Кроме того, из-за больших размеров лиганда также увеличиваются и линейные размеры молекулы, что, в свою очередь, приводит к увеличению ПЭЯ и смещению дифракционных пиков в область малых углов. Тем не менее, из указанных в работе табличных данных можно сделать вывод, что для обеих полиморфных фаз ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> первый дифракционный пик должен иметь максимум в районе  $5.21^\circ 2\theta$ . Такая ситуация делает невозможным определение фазового состава тонкой пленки с использованием дифрактограммы.

Аналогичные результаты были получены в [152], где нанесенные методом термического осаждения в вакууме пленки ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> подвергали постепенному отжигу со ступенчатым изменением температуры. На приведенных дифрактограммах был виден одиночный дифракционный пик, положение которого визуально не изменяется при отжиге до  $200^\circ\text{C}$ , при этом авторы утверждают, что положение максимума дифракционного пика равно  $5.3^\circ 2\theta$ , а в тонких пленках ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> происходит фазовый переход из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу. В работе [151] положение первого дифракционного пика ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> оценили как  $5.39^\circ 2\theta$ . Вместе с этим, в работе [130] на дифрактограмме тонких пленок ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> наблюдали дифракционный рефлекс с  $d = 24$  Å ( $3.68^\circ 2\theta$ ) до отжига и  $d = 35$  Å ( $2.52^\circ 2\theta$ ) после отжига, что значительно отличается от указанных выше результатов.

Таким образом, можно сделать вывод, что подобно ZnPc, тонкие пленки ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> испытывают фазовый переход при нагреве до  $200^\circ\text{C}$ . При этом слабая кристалличность и большие размеры молекулы приводят к тому, что на дифрактограммах тонких пленок ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> наблюдаются только широкие слабоинтенсив-

ные дифракционные пики в области малых углов, что значительно затрудняет задачу фазового анализа.

### 1.5 Методы рентгенографического анализа тонких ориентированных слоев

Существует множество дифракционных методов исследования тонких ориентированных слоев с разной степенью информативности, точности и трудоемкости. Некоторые методы реализуемы на стандартных серийных приборах, другие требуют более узкоспециализированного оборудования или специальных источников излучения.

Для начала стоит упомянуть методы электронной микроскопии, электронной дифракции и нейтронной дифракции. Хотя эти методы не используют рентгеновские лучи, они достаточно близки по своей сути к рентгенографическим методам и позволяют получить данные о кристаллической решетке и ориентации тонких слоев фталоцианинов на поверхности подложки.

Метод электронной микроскопии обычно применяется для визуальной оценки качества поверхности тонких слоев фталоцианинов, но при достаточно хорошем разрешении (**HR TEM**) может различать отдельные молекулы фталоцианинов, что позволяет оценочно судить об ориентации молекул относительно подложки (перпендикулярно, параллельно, под углом) [144, 164, 175, 179]. Более информативным данный метод становится при наличии феномена эпитаксиального срастания тонких слоев фталоцианинов с поверхностью монокристалла, который выступает в роли подложки. В этом случае параметры кристаллической решетки подложки выступают в качестве эталонных значений для определения ориентации молекул и расстояния между ними, что фактически позволяет измерить параметры кристаллической решетки исследуемого фталоцианина. Такой подход был продемонстрирован в работах [146, 147] на примере тонких слоев  $\text{VOPcF}_{16}$ , осажденных на поверхность кристаллов галогенидов металлов. Полученные таким образом значения ПЭЯ, однако, не всегда могут быть корректными, поскольку при эпитаксиальном срастании кристаллическая решетка фталоцианина может искажаться, приводя к значительной (10% и более) ошибке в определении ПЭЯ.

Значительно более информативным является подход с использованием дифракции электронов (**SAED**) на кристаллической решетке фталоцианина. Хотя по

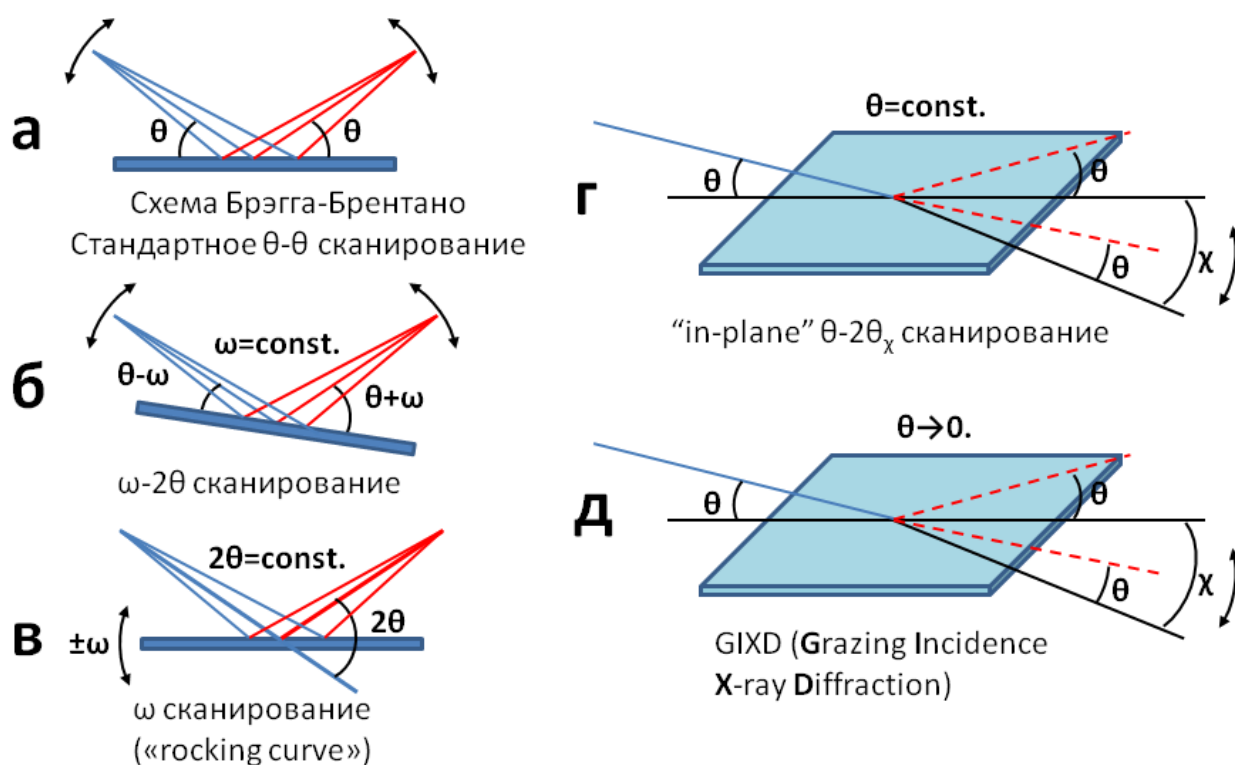
определенным причинам (сильное поглощение электронов на образце, ограничения на свободу перемещения образца и др.) определение кристаллической структуры по измеренным интенсивностям дифракционных отражений является нетривиальной задачей, простое измерение расстояний и углов между дифракционными рефлексами позволяет с хорошей точностью определить параметры кристаллической решетки исследуемого тонкопленочного образца. Ярким примером использования такого подхода может служить работа [163], в которой были определены ПЭЯ  $\alpha$ -фаз многих незамещенных фталоцианинов металлов. Также внешний вид дифракционных картин, полученных с использованием дифракции электронов, позволяет оценивать степень ориентированности тонких пленок фталоцианинов относительно поверхности подложки. Так, например, в работе [118] при помощи электронной дифракции были охарактеризованы тонкие слои  $\text{CuPcF}_{16}$  на поверхности графена, а в работе [180] исследовали морфологию эпитаксиально выращенных тонких пленок  $\text{CuPc}$  и  $\text{H}_2\text{Pc}$ .

У всех методов, использующих электронную дифракцию, есть существенный недостаток, который заключается в том, что данные о структуре и морфологии тонких пленок получают только из одной сравнительно малой выбранной области, и поэтому они могут не являться представительными для всей поверхности образца. Так, например, при одновременном образовании кристаллитов двух разных фаз или при наличии двух конкурирующих направлений преимущественной ориентации можно легко пропустить одну из фаз/ориентаций по причине того, что электронный пучок не попал на соответствующий кристаллит. Таких недостатков лишены методы рентгеновской дифракции, поскольку даже на серийных монокристалльных дифрактометрах, работающих по схеме Дебая-Шерера, выходной диаметр рентгеновского пучка редко бывает меньше нескольких сотен микрон, что позволяет захватывать достаточно большую область образца. В случае же использования геометрии Брэгга-Брентано размер исследуемой поверхности образца часто исчисляется единицами квадратных сантиметров.

Наиболее часто используемым по отношению к тонким пленкам фталоцианинов рентгеновским дифракционным методом является съемка в геометрии Брэгга-Брентано с использованием т.н.  $\theta$ - $\theta$  (или  $\theta$ - $2\theta$ ) сканирования (рис. 8а). В этой геометрии положения источника рентгеновского излучения и детектора продифраги-



ровавших лучей изменяются таким образом, что угол между первичным пучком и поверхностью подложки равен углу между отраженным пучком и поверхностью подложки. Такая геометрия съемки реализована на подавляющем большинстве серийных порошковых дифрактометров, поэтому при упоминании в любой публикации «XRD» исследований по умолчанию подразумевается именно  $\theta$ - $\theta$  сканирование.



**Рис. 8.** Различные геометрии съемки рентгеновской дифракции тонких пленок.  $\theta$ - $\theta$  сканирование (а),  $\omega$ - $2\theta$  сканирование (б),  $\omega$ -сканирование ("rocking curve") (в), "in-plane"  $\theta$ - $2\theta_x$  сканирование (г), "in-plane" GIXD (д).

Такая геометрия, однако, в случае высокой степени ориентированности образца дает малоинформативные дифрактограммы, на которых часто виден только один дифракционный пик, соответствующий направлению преимущественной ориентации, как можно видеть из предыдущей главы данного обзора. Поскольку в  $\theta$ - $\theta$  сканировании угол падения рентгеновского пучка равен углу отражения, то детектор будет регистрировать продифрагировавшие лучи только от тех кристаллографических плоскостей, которые параллельны плоскости подложки. При исследовании порошкового образца это ограничение в общем случае не вызывает проблем, поскольку кристаллиты в порошке хаотически разориентированы. В случае же вы-

соориентированной пленки все кристаллиты расположены выбранной кристаллической гранью строго параллельно плоскости подложки. Для тонких пленок фталоцианинов это чаще всего плоскость с самым большим межплоскостным расстоянием, т.е. (001), (100) и т.д., в зависимости от ПЭЯ конкретной полиморфной фазы. Поскольку все остальные кристаллографические плоскости расположены под углом к поверхности подложки, дифракционные отражения от них не будут регистрироваться, а на дифрактограмме будут присутствовать только пики с индексами вида (001), (002)...(00*l*).

Существует несколько подходов, которые позволяют обойти это ограничение. Наиболее просто реализуемым методом является использование  $\omega$ - $2\theta$  сканирования (рис. 8б). По сути, такое сканирование аналогично  $\theta$ - $\theta$  сканированию, поскольку источник рентгеновского излучения и детектор двигаются синхронно в процессе сканирования, угол между падающим и отраженным пучками рентгеновского излучения по-прежнему равен  $2\theta$ , а полученная дифрактограмма выглядит так же, как и стандартная  $\theta$ - $\theta$  дифрактограмма. Единственным отличием является то, что образец закреплен не ровно, а развернутым под определенным углом  $\omega$ , т.е. в любой момент съемки угол между падающим пучком и поверхностью образца равен  $\theta - \omega$ , а между поверхностью образца и отраженным соответственно  $\theta + \omega$ . В этом случае регистрируются дифракционные отражения от кристаллографических плоскостей не параллельных плоскости подложки. В частности, в применении к фталоцианинам такой метод был использован в работе [170] для исследования тонких пленок PdPc, а в работе [165] стандартный  $\theta$ - $2\theta$  скан назвали «симметричным  $\omega$ - $2\theta$  сканом», где  $\omega = 2\theta/2$ , т.к. по сути  $\theta$ - $2\theta$  скан является частным случаем  $\omega$ - $2\theta$ .

Вращение образца вокруг оси гониометра также может быть использовано для измерения степени его ориентированности относительно подложки (рис. 8в). В этом случае на дифрактограмме образца выбирают хорошо выраженный дифракционный пик, соответствующий направлению преимущественной ориентации (001, 100 и т.д.), после чего положение источника рентгеновского излучения и детектора фиксируют таким образом, чтобы выбранная кристаллографическая плоскость находилась в отражающем положении, т.е. если выбранный пик имеет положение  $2\theta$ , угол между падающим/отраженным пучками и плоскостью подложки должен быть равен  $\theta$ . Затем образец пошагово вращают вокруг своей оси и регист-

рируют изменение интенсивности дифракционного пика. В идеальном случае, если кристаллиты обладают абсолютной преимущественной ориентацией (т.е. для каждого кристаллита плоскость преимущественной ориентации строго параллельна плоскости подложки), интенсивность выбранного дифракционного пика будет резко падать при малейшем развороте образца. В реальности кристаллиты могут отклоняться от направления преимущественной ориентации на произвольный угол, который может быть в пределах от примерно  $0.1^\circ$  для сильно ориентированных пленок и до  $10^\circ$  и более для пленок со слабой преимущественной ориентацией. В таком случае график зависимости (для него используется термин «rocking curve») интенсивности выбранного дифракционного пика от угла разворота подложки фактически показывает распределение кристаллитов по углу наклона относительно плоскости подложки. Чем уже пик интенсивности на графике, тем более ориентированной является тонкая пленка, и наоборот. В литературе описано несколько случаев применения такого метода для исследования тонких пленок фталоцианинов, например, в работах [181-183] исследовали степень ориентированности тонких пленок  $\text{CuPcF}_{16}$ , осажденных на разные подложки.

Значительно более трудоемкой в плане реализации является т.н. «in-plane» геометрия съемки (рис. 8г). В этой геометрии, первичный пучок падает на исследуемый образец под фиксированным углом, детектор расположен под тем же углом относительно поверхности образца, но при этом детектор поворачивается вокруг оси, перпендикулярной плоскости образца на угол  $\chi$ , выполняя  $\theta-2\theta\chi$  сканирование. В этом случае регистрируются дифракционные отражения от плоскостей, расположенных под углом к поверхности подложки. При малых углах падения первичного пучка такой подход фактически можно рассматривать как своеобразный  $\theta-2\theta$  скан, при котором первичный пучок светит в торец образца, а не на его поверхность, как в классическом  $\theta-2\theta$  скане. Стоит также отметить, что название «in-plane» происходит из-за того, что во время съемки и источник, и детектор находятся в плоскости образца. Для обычного  $\theta-2\theta$  скана используется термин «out-of-plane», поскольку угол между источником/детектором и образцом изменяется в процессе съемки. Поскольку «in plane» геометрия требует наличия специализированного гониометра, чаще всего она применяется на станциях синхротронного излучения.

Так, например, с использованием геометрии «in plane» в работах [181, 184, 185] исследовали тонкие слои  $\text{CuPcF}_{16}$ , а в работе [129] тонкие пленки  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$ .

Частным случаем «in-plane» геометрии является т.н. геометрия со скользящим пучком или GIXD (рис. 8д). В этом варианте используется крайне малый угол падения пучка, составляющий 80% или менее от критического угла для материала подложки. При этом для материала подложки выполняется условие полного внешнего отражения рентгеновского излучения, и вклад материала подложки в дифракционную интенсивность становится равен нулю. На практике для реализации такой геометрии съемки требуется очень малый угол падения пучка, измеряющийся сотыми долями градуса, поэтому чаще всего под GIXD понимают просто съемку под малыми углами (порядка  $0.1\text{-}2^\circ$ ) падения первичного пучка. В этом случае условие полного внешнего отражения не выполняется, но дифракционные лучи все равно не проникают вглубь материала подложки, что позволяет существенно уменьшить уровень фона на дифрактограмме. Такая геометрия съемки была использована в работах [182,186] для исследования тонких пленок  $\text{CuPcF}_{16}$  и  $\text{PbPc}$ . GIXD геометрия также возможна и для «out-of-plane» съемки. В этом случае положение источника рентгеновских лучей остается фиксированным, а перемещается только детектор. Такой подход, однако, применим только для порошковых поликристаллических образцов.

Наконец, самым информативным методом рентгенографического исследования является метод 2D GIXD (рис. 9). Так же как и в GIXD, здесь первичный пучок рентгеновского излучения падает на подложку под малым углом, но при этом пучок является линейным (не расходящимся) и имеет диаметр порядка десятых долей миллиметра. В качестве детектора выступает 2D детектор (CCD, Image plate, полупроводниковый и т.д.), который, по сути дела, является черно-белой цифровой камерой. Основное преимущество геометрии 2D GIXD обусловлено тем фактом, что 2D детектор регистрирует сразу всю дифракционную картину, что позволяет держать детектор неподвижным во время эксперимента без необходимости сканирования вокруг какой-либо из геометрических осей гониометра. На такой дифракционной картине отражения от кристаллографических плоскостей ориентированной пленки выглядят как локализованные яркие пятна, взаимное расположение которых зависит от ПЭЯ кристаллической фазы на поверхности подложки, а геометри-

ческие размеры зависят от кристалличности образца и степени его ориентированности. Для идеально ориентированной пленки дифракционные пятна будут выглядеть в виде точек (аналогично выглядят дифракционные пятна от монокристалла), поскольку все кристаллиты будут дифрагировать рентгеновские лучи строго в одном направлении. В случае слабо ориентированной пленки дифракционные пятна будут выглядеть в виде размазанных по азимуту дуг, а для полностью разориентированного образца дуги превратятся в равномерно интенсивные кольца. Таким образом, 2D GIXD геометрия похожа на схему съемки Дебая-Шерера, но с тонкопленочным образцом вместо поликристаллического порошка.

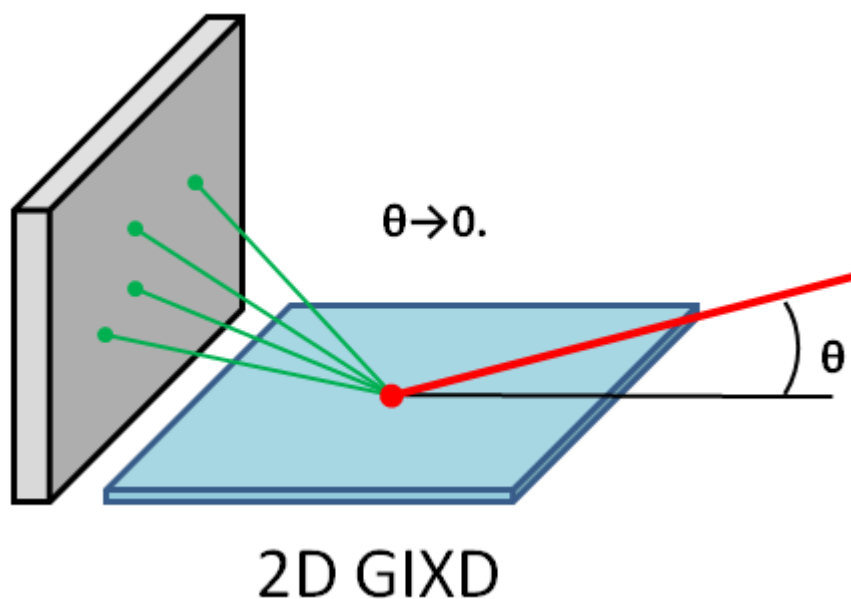


Рис. 9. Геометрия съемки 2D GIXD.

В литературе описаны несколько примеров использования геометрии 2D GIXD для изучения тонких пленок фталоцианинов. Так, например, в работе [187] показаны 2D GIXD дифракционные картины тонких пленок VOPc, осажденных на разные подложки, из внешнего вида которых четко следует, что VOPc формирует две разные кристаллические фазы. В работах [186,188] изучали тонкие пленки PbPc, напыленные на MoO<sub>3</sub>, **FDTS** (перфлюорордецилтрихлорсилан), CuI и **m-F2BP3T** (5,5''-бис(3'-флюоробифенил-4-ил)-2,2':5',2''-тертиофен). Исследование в геометрии 2D GIXD позволило показать, что PbPc формирует высокоориентированные слои на поверхности CuI и m-F2BP3T, но при этом практически не проявляет преимущественной ориентации на поверхности MoO<sub>3</sub> и FDTS. Также аналогичные результа-

ты были получены при исследовании тонких слоев CuPc [189], VOPc [190] и CuPcF<sub>16</sub> [191].

Стоит отметить, что практически все упомянутые в данном разделе научные работы были выполнены с использованием станций синхротронного излучения, которые оснащены специализированными гониометрами, рассчитанными для нестандартных геометрий съемок. Однако сходство 2D GIXD геометрии с геометрией Дебая-Шерера позволяет реализовать ее на базе стандартного монокристалльного дифрактометра, оснащенного 2D детектором. В работе [192] пленки CuPc толщиной 100 нм исследовали в геометрии 2D GIXD с использованием серийного дифрактометра Bruker D8. На полученных дифракционных картинах свободно различаются 5 дифракционных рефлексов от тонкой пленки, что дает значительно больше информации, нежели один пик на стандартной дифрактограмме, полученной с использованием  $\theta$ - $\theta$  сканирования в геометрии Брэгга-Брентано.

### 1.6 Постановка задачи исследования

Подводя итог анализа представленных в литературе работ по исследованию незамещенных, фторзамещенных и тетра-*трет*-бутилзамещенных фталоцианинов металлов и их тонких слоев, можно сделать несколько выводов. С момента первого систематического исследования фталоцианинов металлов прошло более 80 лет. На данный момент тонкие слои незамещенных и замещенных фталоцианинов являются перспективными материалами для использования в микроэлектронике. Но, несмотря на огромное количество работ посвященных исследованию фталоцианинов и их производных, имеется целый ряд недостаточно изученных или вообще не изученных областей.

Несмотря на то, что первые кристаллические структуры фталоцианинов (H<sub>2</sub>Pc, PtPc и NiPc) были расшифрованы в 1935 году, для многих фталоцианинов до сих пор не изучены свойства и кристаллические структуры метастабильных полиморфных модификаций. Даже если приводятся какие-то данные о свойствах, остается вопрос о фазовом составе исследованного образца. Кристаллические структуры фторзамещенных фталоцианинов исследованы только поверхностно на примере трех гексадекафторзамещенных фталоцианинов, при этом данных о кристалличе-

ских структурах тетрафторзамещенных или тетра-*трет*-бутилзамещенных фталоцианинов в литературе нет.

В последние два десятилетия в подавляющем большинстве работ, посвященных исследованию фталоцианинов, исследуемые образцы представляют собой тонкие слои, полученные с использованием различных методов нанесения на различные типы подложек. Вместе с этим в подходе к идентификации фазового состава и кристаллической структуры тонких пленок фталоцианинов многие исследователи делают довольно обширные заключения, опираясь на экспериментальные данные сомнительного качества, а в некоторых случаях в разных работах исследующих одно и то же вещество сделаны абсолютно противоположные выводы, как например в случае с полиморфными модификациями ZnPc [164,165,167], где  $\alpha$ -фазу идентифицируют либо как триклинную *P*-1, либо как моноклинную *C*2/*c*.

Часто такая ситуация вызвана повышенной трудностью анализа тонких поликристаллических слоев *MPc* с использованием стандартного рентгенодифрактометрического оборудования. Из-за малой толщины слоев и высокой степени преимущественной ориентации кристаллитов полученные дифракционные данные малоинформативны – доступны лишь порядки отражений от одного семейства кристаллографических плоскостей. Малая интенсивность дифракционных картин приводит к необходимости использования суперярких источников рентгеновского излучения – трубок с вращающимся анодом или источников СИ. Вместе с этим, в литературе наметились тенденции по решению проблемы за счет использования 2D-детекторов. Такой подход позволяет накапливать дифракционную картину не по шагам, а целиком. Появились единичные примеры успешных 2D GIXD исследований на серийном (не специализированном оборудовании) [192].

В связи со сделанными замечаниям, основное внимание необходимо сконцентрировать на решении следующих задач:

- 1) выращивание монокристаллов незамещенных и фтор-замещенных фталоцианинов металлов пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа;
- 2) реализация геометрии 2D GIXD на базе серийного дифрактометра, оснащенного двумерным детектором и микрофокусной рентгеновской трубкой. Разработка специальных адаптеров и методов крепления поликристаллических образцов

с размерами до 5 мм, представляющих собой слои *МРС* на различных подложках (стекло, кварц, кремний и др.);

3) изучение особенностей геометрической схемы. Определение оптимальных режимов съемки в целях достижения наилучших соотношений интенсивность/разрешение. Разработка процедур калибровки и последующей обработки дифракционных картин с целью получения достоверных экспериментальных данных и приемлемой точности измерения;

4) изучение возможностей методики 2D GIXD для проведения фазового анализа слоев, определения изоструктурности кристаллических фаз; степени ориентированности слоев, определения ПЭЯ кристаллической фазы и исследования *in situ* фазовых переходов при изменении температуры.

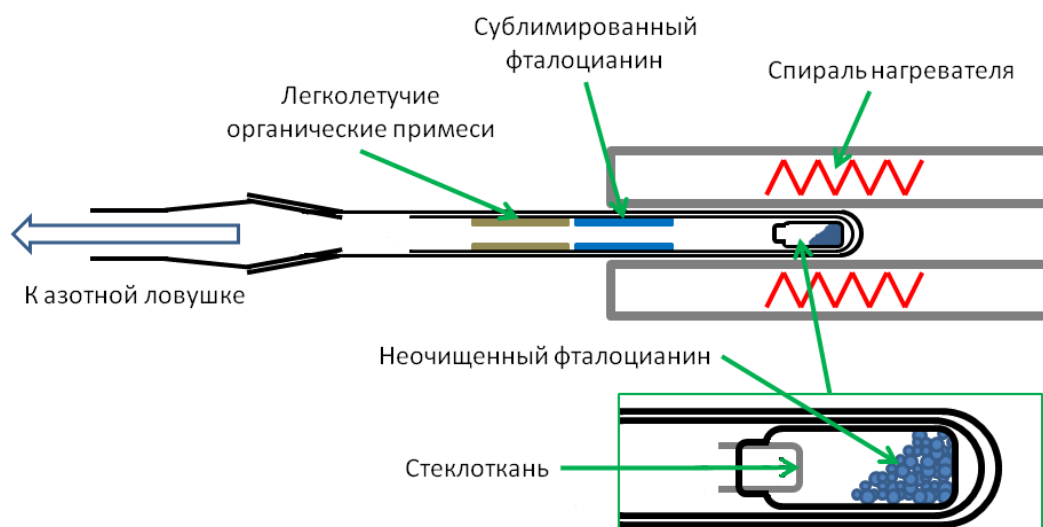


## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Рост кристаллов и получение тонких слоев фталоцианинов металлов

#### 2.1.1 Очистка фталоцианинов металлов методом градиентной сублимации

Все использованные в работе фталоцианины металлов были синтезированы в Лаборатории спектроскопии неорганических соединений и Лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН. Синтез замещенных и незамещенных фталоцианинов является отдельной исследовательской задачей и выходит за рамки данной работы, однако фазовый состав и качество получаемых монокристаллов и тонких пленок напрямую зависят от чистоты полученного вещества. Поэтому все исследуемые фталоцианины металлов очищали методом градиентной сублимации в вакууме. Для этого небольшую стеклянную емкость, закрытую сеточкой из стеклоткани, помещали на дно тонкостенной стеклянной ампулы длиной 20 см, которую в свою очередь помещали в сублиматор, представляющий собой стеклянную или кварцевую ампулу длиной 40 см со шлифом. Сублиматор через систему шлифов и вакуумных шлангов подсоединяли к азотной ловушке, которая, в свою очередь, была подключена к рабочему объему вакуумного универсального поста ВУП-5м, состоящего из форвакуумного и масляного диффузионного насосов. Схема сублимации показана на рис. 10.



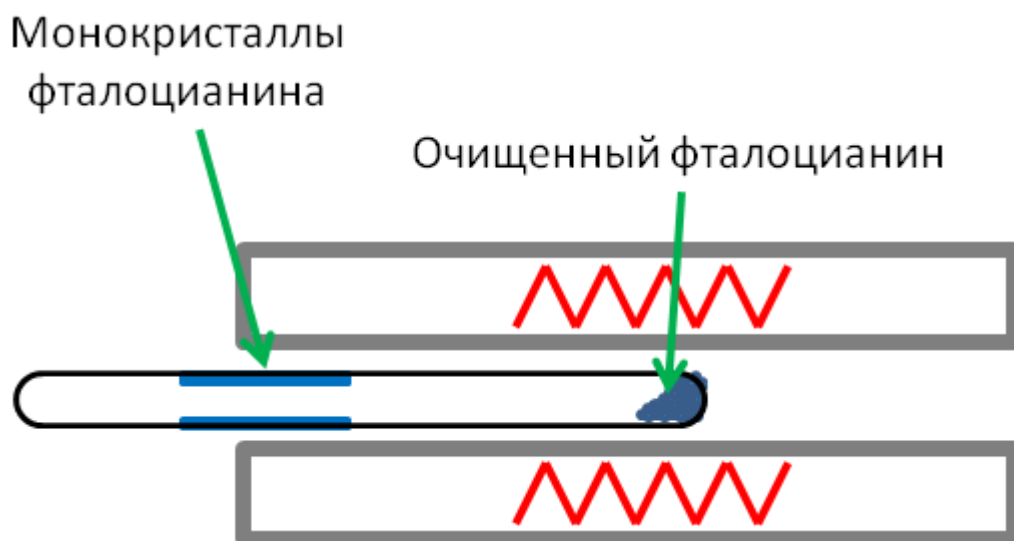
**Рис. 10.** Схема установки для очистки фталоцианинов металлов методом градиентной сублимации в вакууме

Конец сублиматора помещали на 10 сантиметров вглубь градиентной трубчатой печи, где изменение температуры по длине печи обеспечивалось внешней изоляцией и разной частотой витков нагревателя. После достижения остаточного давления в вакуумной системе порядка  $1\div 2 \times 10^{-5}$  мм. рт. ст. температуру в градиентной печи постепенно поднимали вплоть до 440-460°C, следя за тем, чтобы уровень вакуума в процессе сублимации оставался высоким. Плавное изменение температуры по длине печи и достаточная длина сублиматора позволяли отделить зону кристаллизации искомого вещества от зон испарения и конденсации летучих примесей. Процесс сублимации занимал в среднем 2-3 часа после выхода градиентной печи на рабочую температуру. Стеклоанную ампулу с осажденным фталоцианином извлекали из сублиматора и разрезали, после чего основную зону кристаллизации в виде плотной поликристаллической корки соскабливали со стенок ампулы. В некоторых случаях для очистки незамещенных фталоцианинов было достаточно однократной сублимации, в то время как для фторзамещенных и тетра-*трет*-бутилзамещенных требовалось как минимум две. Финальный продукт представлял собой поликристаллический порошок насыщенного фиолетово-синего цвета с металлическим отблеском, состоящий из множества сросшихся игольчатых кристаллов.

### ***2.1.2 Выращивание монокристаллов фталоцианинов металлов***

В некоторых случаях пригодные для структурного анализа монокристаллы фталоцианинов удавалось получить в ходе очистки фталоцианина от примесей методом сублимации (обычно двухкратной). Если же отобрать подходящие монокристаллы не удавалось, для выращивания более крупных и высококачественных монокристаллов применялся метод выращивания в запаянной ампуле. Для этого небольшое количество очищенного порошка фталоцианина помещалось в длинную (20 см) стеклоанную ампулу с узкой перетяжкой. Затем на конец ампулы надевался вакуумный шланг, который через азотную ловушку подсоединялся к рабочему объему вакуумного универсального поста ВУП-5М. После достижения высокого вакуума ( $1\div 2 \times 10^{-5}$  мбар) ампула в течение 30 минут подвергалась нагреву до 200-250°C. После этого ампула отпаивалась с помощью пропанобутановой горелки. В результате получалась герметично запаянная под вакуумом стеклоанная ампу-

ла длиной приблизительно 15 см, в которой находился порошок фталоцианина (рис. 11).



**Рис. 11.** Сублимация фталоцианинов в запаянной ампуле

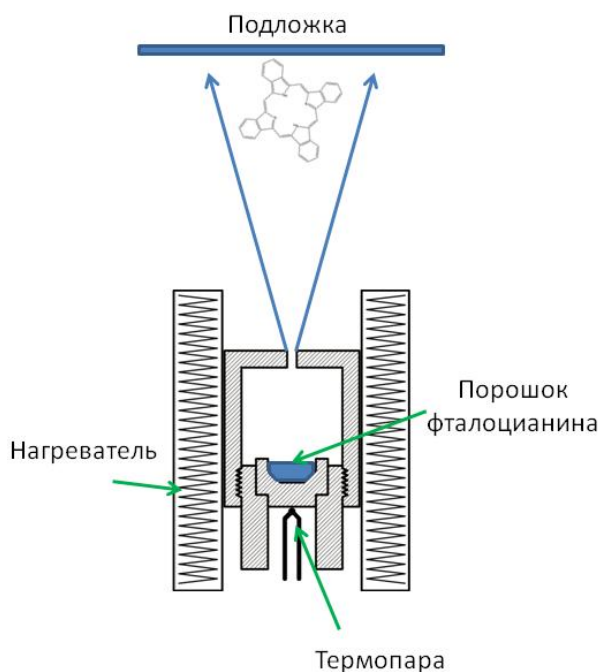
Конец ампулы с порошком фталоцианина помещался в градиентную трубчатую печь и нагревался до 450-470°C. Порошок фталоцианина испарялся и осаждался на холодном конце ампулы. При использовании данного метода монокристаллы имели большие размеры.

### ***2.1.3 Осаждение тонких слоев фталоцианинов металлов***

Тонкие пленки незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов осаждали на подложки методом термической сублимации в вакууме. В качестве подложек использовались тонкие (0.17 или 0.10 мм толщиной) покровные стекла. Такой выбор подложек был обусловлен тем, что полученные после напыления образцы легко разрезать на фрагменты нужного размера. Для осаждения фталоцианинов на поверхность подложек использовались два метода.

В первом случае в качестве испарителя использовалась камера Кнудсена из молибдена. Небольшое количество фталоцианина помещалось в разборную молибденовую камеру Кнудсена диаметром 10 мм, которая затем устанавливалась в специальную нагревательную камеру, смонтированную в рабочем объеме универсального вакуумного поста ВУП-5М. Внешний вид камеры Кнудсена и схема напыления показаны на рис. 12. Температуру нагревательной камеры задавали с помощью терморегулятора Термодат-13-1 и контролировали хромель-алюмелевой термопа-

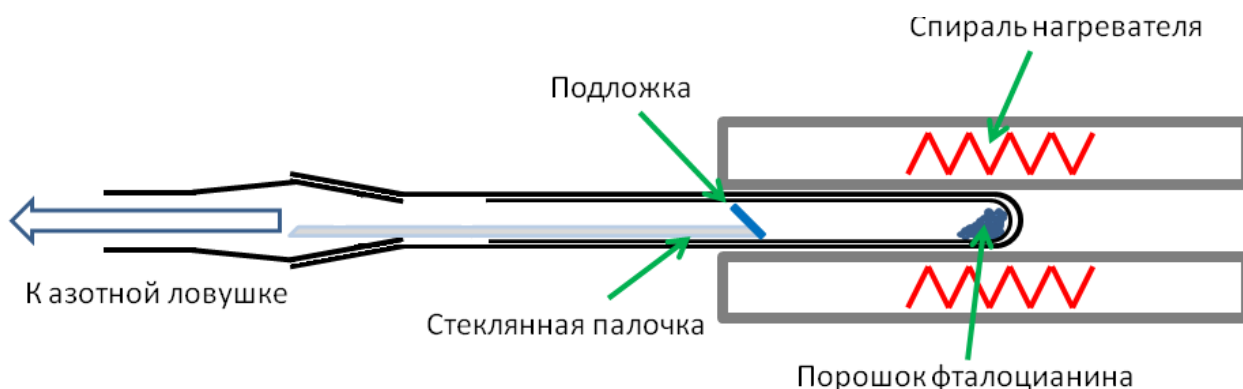
рой, расположенной в нижней части нагревательной камеры. Подложки располагались над нагревательной камерой на расстоянии 5-6 см, плоскость подложек была перпендикулярна молекулярному пучку, выходящему из камеры Кнудсена. Температура испарения была такой же, как и при очистке фталоцианина методом сублимации и составляла 440-460°C. Напыление проводили в вакууме  $1 \times 10^{-5}$  мм. рт. ст. Время напыления варьировалось в пределах 1÷2 часов. Температура подложек в процессе осаждения составляла 50-60°C. По данным спектральной эллипсометрии толщина полученных тонких пленок фталоцианинов составляла 40-100 нм.



**Рис. 12.** Внешний вид камеры Кнудсена и схема напыления тонких слоев фталоцианинов.

Второй метод осаждения тонких слоев был полностью аналогичен процессу очистки фталоцианина методом градиентной сублимации. Небольшое количество очищенного фталоцианина помещалось на дно тонкостенной стеклянной ампулы, затем на некотором расстоянии от дна ампулы крепились подложки (см. рис. 13). Подготовленную ампулу с порошком фталоцианина и подложками помещали в сублиматор и нагревали под вакуумом в градиентной трубчатой печи до температуры 450°C. При этом подложки располагали так, что пары фталоцианина осаждались на поверхность подложек. Температура подложек в процессе осаждения была равна 200°C, что значительно выше, чем при напылении из камеры Кнудсена. Таким образом, данный метод осаждения тонких пленок фталоцианинов полностью

повторял условия осаждения фталоцианина на стенки стеклянной ампулы в процессе очистки методом градиентной сублимации.



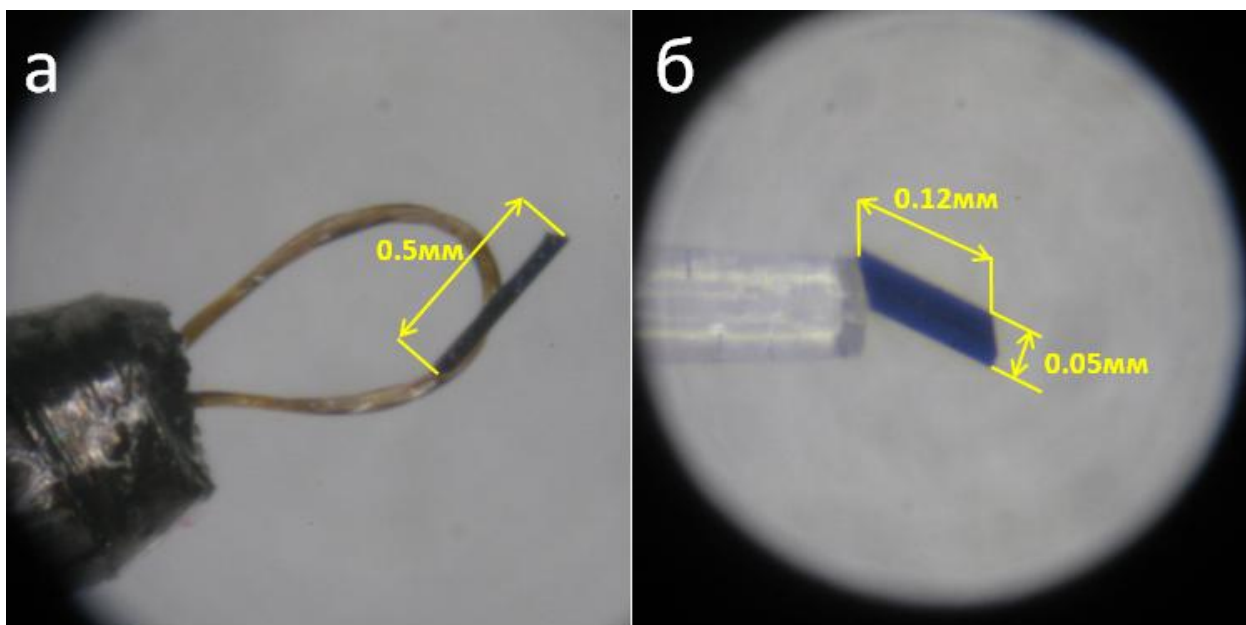
**Рис. 13.** Схема напыления тонких слоев в стеклянной ампуле.

Для осаждения тонких слоев тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина цинка также использовали метод центрифугирования («spin-coating»). Для этого 10 мг  $ZnPc(t-Bu)_4$  растворяли в 1 мл дихлорметана, затем полученный раствор капали на поверхность подложки вращающейся со скоростью 2000 об/мин. Толщина полученных слоев составляла 20-40 нм.

## 2.2 Аппаратура и методы исследования структуры монокристаллов фталоцианинов металлов

Анализ монокристаллов фталоцианинов проводили с использованием монокристаллических дифрактометров Bruker DUO и Bruker X8. Оба дифрактометра оснащены четырехкружным гониометром, стандартной рентгеновской трубкой с молибденовым анодом ( $MoK\alpha$   $\lambda = 0.70931 \text{ \AA}$ ) и графитовым монохроматором и APEx-II CCD-детектором (1024x1024 пикселей размером 60 мкм).

Монокристаллы фталоцианинов в виде небольших иголок длиной 100-250 мкм и шириной 10-30 мкм фиолетового цвета с металлическим блеском, отбирали в жидкой эпоксидной смоле при помощи нейлоновой петли диаметром 20 мкм, закрепленной в латунный вкладыш (рис. 14а). Такая процедура отбора использовалась по причине крайне малого размера монокристаллов.



**Рис. 14.** Нейлоновая петля с подобранным монокристаллом фталоцианина (а) и стеклянная волосинка с наклеенным монокристаллом (б).

Съемку подобранных кристаллов проводили при температуре 150 К, с использованием стандартных  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканов с шириной фреймов  $0.5^\circ$ . В среднем съемка одного кристалла занимала 16 часов. Дополнительно ПЭЯ монокристалла измеряли при 298К. Выбор двух температур обусловлен тем, что при 150К уменьшаются тепловые колебания атомов в кристаллической решетке, и повышается интенсивность дифракционных рефлексов, а ПЭЯ полученные при 298К проще использовать для работы с дифрактограммами поликристаллического порошка и тонких пленок. Температура образца контролировалась при помощи непрерывного потока охлажденного азота, который обеспечивали системы охлаждения образца производства Oxford Cryosystems: Cobra на Bruker DUO и Cryostream на Bruker X8. При съемке при 150К монокристалл фталоцианина фиксировали на нейлоновой петле при помощи жидкой эпоксидной смолы, которая застывала при низких температурах. Для съемки при 298К кристалл отмывали от эпоксидной смолы в этиловом спирте, после чего крепили на тонкую стеклянную волосинку (20-40 мкм диаметром) при помощи цианакрилатного клея (рис. 14б). Первоначальное интегрирование, поправка на поглощения и глобальное уточнение ПЭЯ проводили в пакете программ Bruker APEX2 V2013.6-2 (SAINT V8.32B, SADABS-2012/1 и TWINABS-2012/1) [193]. Полученные массивы данных обрабатывали в графической оболочке Olex2 1.2 [194] с применением программы SHELXT-2014/5 [195] для

первичного решения структуры прямым методом и SHELXL-2017/1 [196] для последующего уточнения.

Рентгенодифрактометрические исследования поликристаллических порошков фталоцианинов проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, схема Брэгга-Брентано с  $\theta$ - $\theta$  гониометром) при комнатной температуре. Образцы готовили в виде тонкого слоя на поверхности стеклянной пластины. Порошок корунда ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) использовали в качестве внешнего и внутреннего эталонов. Сопоставление экспериментальной порошковой и рассчитанной по кристаллической структуре дифрактограмм проводили в программе Powder Cell 2.5 [197].

В случае, когда количество исследуемого фталоцианина было слишком мало для получения достаточно интенсивной дифрактограммы по схеме Брэгга-Брентано, для получения качественных данных использовали съемку в геометрии Дебая-Шерера. Для этого специально приготовленные образцы (поликристаллический порошок, смешанный с эпоксидным клеем и скатанный в шарики 0,5 мм диаметром) приклеивали на стеклянную волосинку и монтировали в гониометрическую головку монокристалльного дифрактометра Bruker DUO, аналогично тому, как закрепляют исследуемый образец монокристалла. Время съемки составляло от 10 минут до нескольких часов. Для съемки использовалось CuK $\alpha$ -излучение микрофокусной трубки Incoates I $\mu$ S, которой был оснащен дифрактометр. Детектор располагался на расстоянии 80мм и был развернут на 20° против часовой стрелки относительно первичного пучка (-20° $\theta$  в системе осей гониометра). Такое положение детектора позволяло одновременно захватывать область от 2 до 45° 2 $\theta$ . Образец во время съемки непрерывно вращался вокруг своей оси  $\phi$ , что позволяло частично скомпенсировать сильную преимущественную ориентацию, возникающую из-за типичной игольчатой формы кристаллов фталоцианинов. Результатом съемки являлись двумерные дифракционные картины с равномерно интенсивными дифракционными дугами, т.н. «дебаеграммы». Для интегрирования дебаеграмм в более привычные дифрактограммы использовалась программа Dioptas 0.4.1 [198]. В качестве внешнего эталона использовали гексаборид лантана (LaB<sub>6</sub>), смешанный с эпоксидной смолой и скатанный в шарик диаметром 0.25 мм. Съемку внешнего эталона проводили каждый раз перед съемкой исследуемого образца. Результатом

интегрирования дебаеграммы с использованием внешнего эталона являлась стандартная порошковая дифрактограмма. Недостатком такого метода являлось более сильное неинструментальное уширение дифракционных пиков по сравнению с дифрактограммой, полученной в схеме Брегга-Брентано.

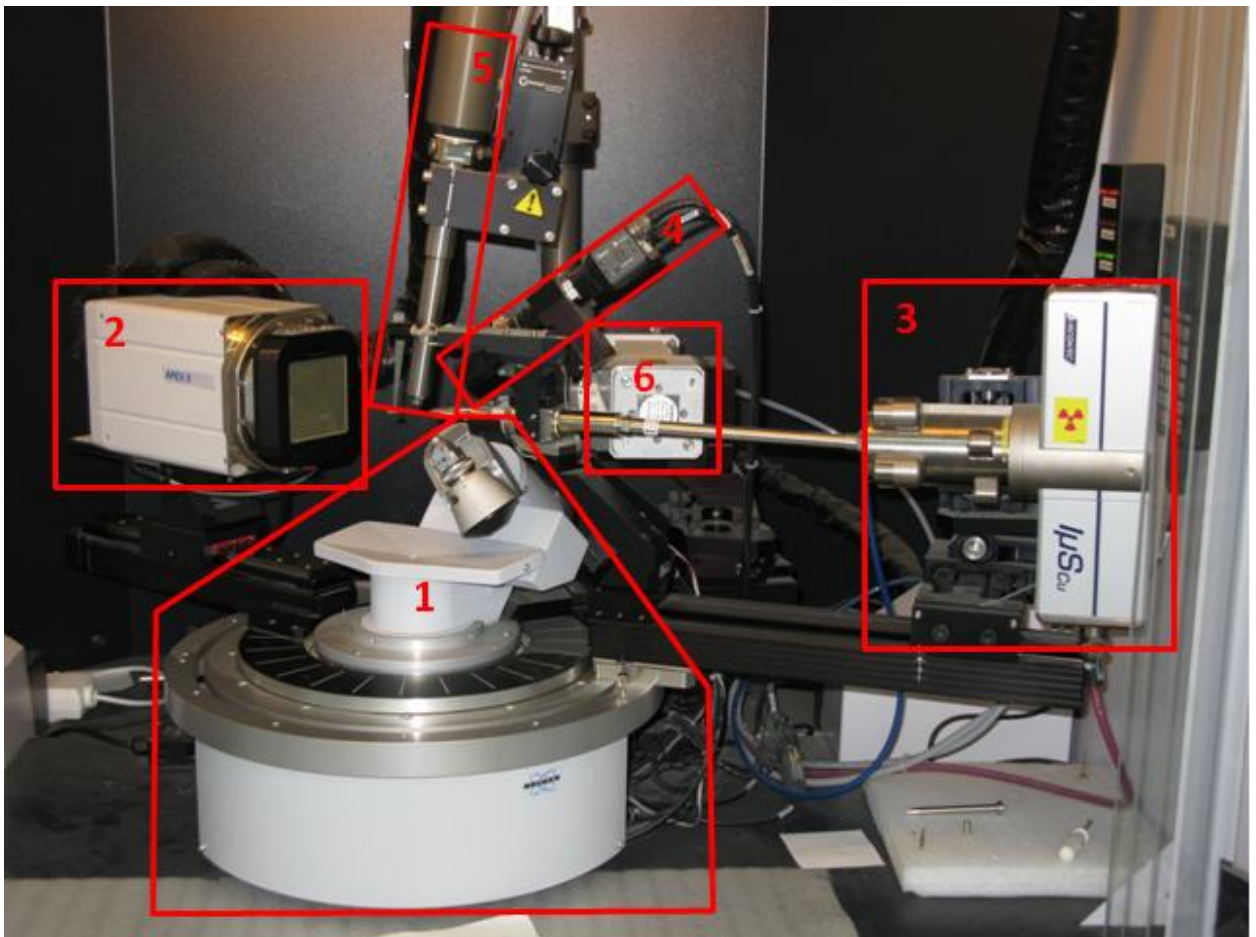
## **2.3 Реализация геометрии 2D GIXD на монокристалльном дифрактометре**

### ***2.3.1 Способы крепления и разработка держателей образца***

Съемка в геометрии GIXD предполагает засветку образца узким параллельным пучком рентгеновского излучения под скользящим углом (см. рис. 9). В нашем случае такая геометрия реализована на базе монокристалльного дифрактометра Bruker DUO, оснащенного 2D CCD детектором APEX-II (1024x1024 пикселя, 60 мкм пиксель) и микрофокусной трубкой Incoatec  $I\mu S$  с медным анодом, многослойной зеркальной фокусирующей оптикой HELIOS MX и сменными коллиматорами (обычный 0.25мм и фокусирующий монокапиллярный 0.6 мм). Использование сочетания микрофокусной трубки, фокусирующей оптики и дополнительного фокусирующего коллиматора позволяет добиться яркости рентгеновского пучка на порядок большей, чем с использованием обычной рентгеновской трубки с графитовым монохроматором. На рис. 15 показан внешний вид дифрактометра с указанием основных узлов.

Поскольку изначально гониометр монокристалльного дифрактометра Bruker DUO не рассчитан для работы с чем-либо кроме небольших (в подавляющем большинстве случаев менее 1 мм по любому из измерений) монокристаллов, установка образца тонких слоев, осажденных на подложку, требует создания специальных адаптеров и определения оптимальных размеров образца. Основным условием для выполнения геометрии 2D GIXD является малый (скользящий) угол падения пучка на образец. Дифрактометр оснащен штатной цветной камерой с комплектом увеличивающей оптики, что позволяет без труда центрировать исследуемый монокристалл с помощью трех микровинтов, расположенных внутри гониометрической головки. В случае с образцами тонких слоев это позволяет с приемлемой точностью выставить образец так, что центр дифракционного пучка попадает на центр образца.

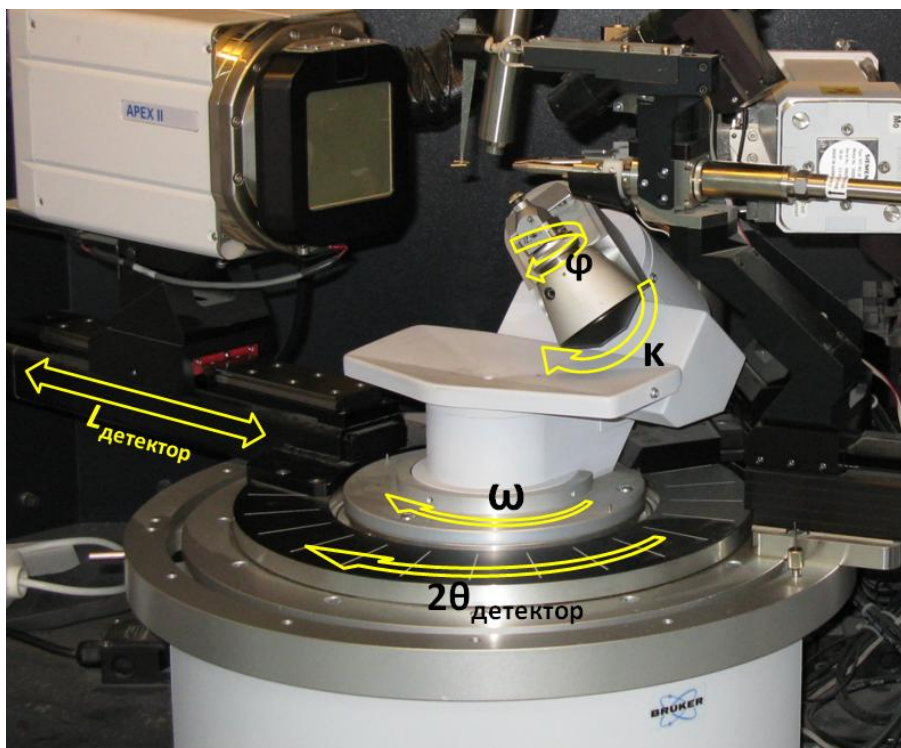




**Рис. 15.** Внешний вид дифрактометра Bruker Duo. четырехкрусный гониометр (1); 2D CCD детектор APEXII (2); Микрофокусная CuKα рентгеновская трубка Incoates IμS<sub>Cu</sub> с фокусирующей оптикой HELIOS MX (3); микроскоп с цифровой камерой для центрировки образцов (4); сопло системы охлаждения образца Oxford Cryosystems Cobra (5); стандартная MoKα рентгеновская трубка (6).

Однако угол падения пучка таким образом выставить невозможно, поскольку единственным способом корректировки разворота образца во время его монтирования является ручная установка «на глаз». Исходя из собственного опыта, такая установка дает в лучшем случае точность  $\pm 1^\circ$ , что явно неприемлемо, учитывая тот факт, что угол падения пучка в геометрии 2D GIXD обычно меньше  $1^\circ$ . Таким образом, финальная точная установка образца должна производиться при помощи вращения осей гониометра. Источник рентгеновского излучения в Bruker DUO является неподвижным, поэтому точная установка угла падения пучка должна выполняться путем вращения образца. Гониометр Bruker DUO является четырехкрусным, т.е. имеет четыре степени свободы (рис. 16): ось  $\theta$ , которая отвечает за разворот детектора относительно первичного пучка; ось  $\varphi$ , которая отвечает за вращение образца вокруг своей оси; ось  $\chi$ , которая является разворотом образца

вокруг первичного пучка; и ось  $\omega$ , которая совпадает с осью  $\theta$  и вращает образец вокруг вертикальной оси гониометра. Паспортная точность установки углов  $\theta$ ,  $\chi$  и  $\omega$  не хуже  $0.01^\circ$ , угла  $\varphi$  - не хуже  $0.015^\circ$ . Очевидно, что разворот вокруг оси  $\chi$  никак не влияет на угол падения первичного пучка на образец, и поэтому бесполезен для выбранной геометрии съемки. Таким образом, для ориентирования образца остаются только две оси -  $\varphi$  и  $\omega$ . Опираясь на эти возможности и геометрические ограничения гониометра, были подобраны два способа крепления образца.

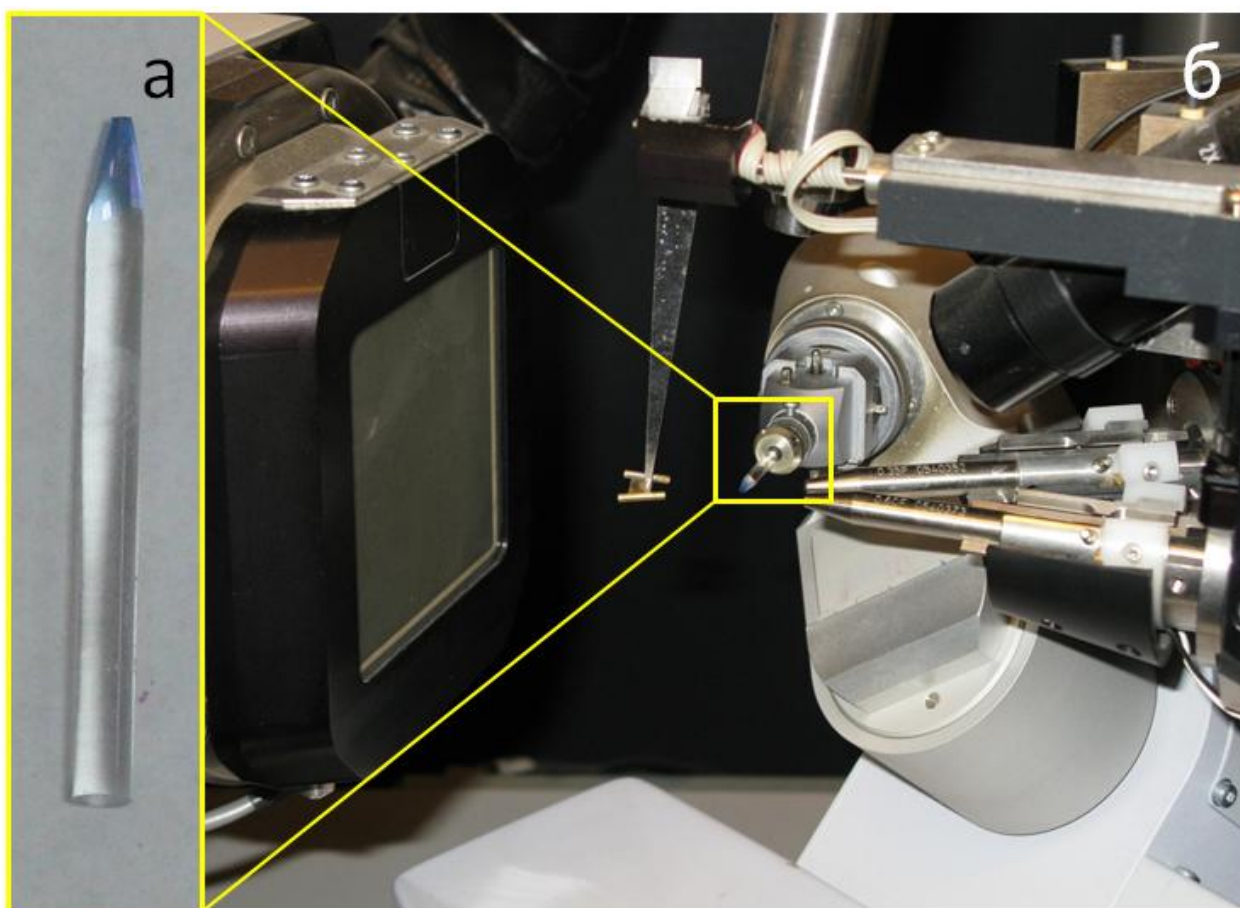


**Рис. 16.** четырехкружный гониометр Bruker DUO.

В первом способе образец в виде фрагмента стеклянной подложки с нанесенными тонкими слоями приклеивается на торец стеклянного стержня диаметром 3мм, торцевая плоскость которого отполирована (рис. 17а). Образец крепится с помощью расплавленной канифоли. Выбор канифоли обусловлен тем, что она легко доступна, смывается этиловым спиртом и при затвердевании не дает паразитной рентгеновской дифракции, т.е. является аморфной. Другим способом является осаждение пленки фталоцианина непосредственно на торец стержня, диаметр которого может составлять от 3 до 1 мм.

Подготовленный образец закрепляется в гониометрической головке и центрируется таким образом, что центр образца совпадает с центром дифракционного пучка. Затем гониометрическая головка с закрепленным образцом поворачивается

на  $90^\circ$  вокруг оси  $\chi$  (рис. 17б). В этом положении угол падения первичного пучка на поверхность образца напрямую зависит от разворота вокруг оси  $\omega$  (т.е. разворот вокруг оси  $\omega$  на  $1^\circ$  изменит угол падения пучка также на  $1^\circ$ ). Преимуществом такого способа установки является то, что образец может непрерывно вращаться вокруг оси  $\varphi$  во время съемки. Это позволяет усреднять дифракционную картину по всей площади образца, а в случае гипотетического эпитаксиального срастания с монокристаллической подложкой позволит определить направления срастания путем наблюдения за изменением интенсивности дифракционных рефлексов в зависимости от разворота образца вокруг оси  $\varphi$ . Основным недостатком такого метода является трудность подготовки образца и неизбежное «гуляние» угла падения пучка на образец при его вращении.

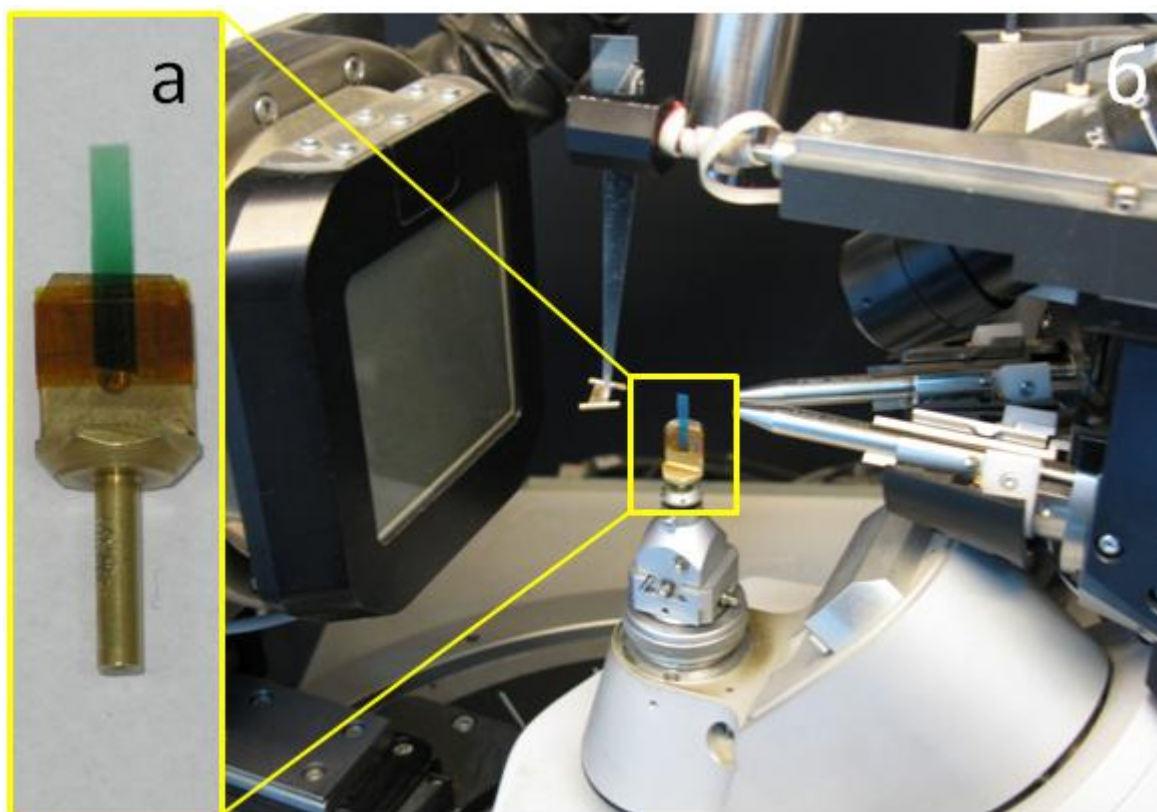


**Рис. 17.** Держатель образца в виде стеклянного цилиндра (а); этот же держатель, закрепленный в гониометре и выведенный на рабочую позицию (б).

Второй способ заключается в том, что образец в виде узкой стеклянной полоски крепится вертикально в специальный латунный держатель при помощи клейкой ленты (рис. 18а). Держатель с образцом закрепляются в гониометрической головке



и центрируются так, чтобы центр осей гониометра лежал на середине стеклянной полоски. В этом случае установка угла падения первичного пучка выполняется путем разворота образца вокруг оси  $\varphi$ , углы  $\chi$  и  $\omega$  выставлены в нулевое положение и не изменяются во время эксперимента (рис. 18б). Во время съемки образец расположен вертикально и остается неподвижным. Преимуществом такого метода установки является то, что образцы в виде стеклянных пластинок легко получить, отрезая полоски от подложки большего размера, а после проведения эксперимента образец тонких слоев можно легко снять с держателя и исследовать с использованием других методов, в том числе и рентгенографически в геометрии Брэгга-Брентано. Кроме того, помимо стеклянных пластинок в адаптер можно устанавливать и другие типы подложек, например фрагменты кремниевых пластин, монокристаллы галогенидов щелочных металлов (KBr, NaCl, CaF<sub>2</sub> и т.д.), металлические пластинки и т.д. В случае использования тонких стеклянных полосок также появляется возможность проводить нагрев образца, например, путем обдува его тыльной стороны потоком горячего воздуха.



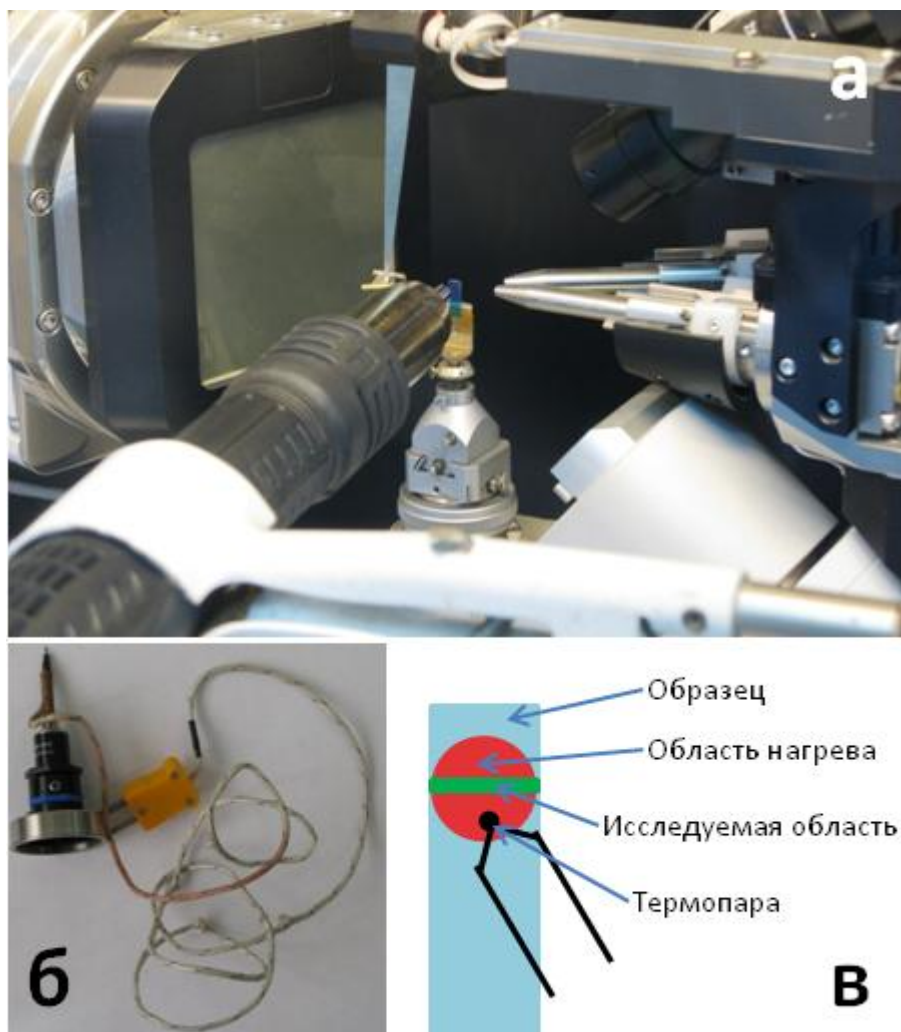
**Рис. 18.** Латунный держатель для вертикальной установки образца (а); этот же держатель, закрепленный в гониометре и выведенный на рабочую позицию (б).

В большинстве случаев в работе использовался второй метод крепления образцов, по причине легкости установки образца в гониометр. Кроме того, при использовании в качестве подложек тонких покровных стекол размером 22 мм x 22 мм из одного такого стекла с напыленными тонкими слоями фталоцианинов можно нарезать 5-10 стеклянных полосок пригодных для съемки в геометрии 2D GIXD, что позволяет проводить множество различных опытов с образцами, гарантированно полученными при одних и тех же условиях.

### ***2.3.2 Реализация экспериментов с *in situ* нагревом образца***

Штатная система контроля температуры образца на дифрактометре Bruker DUO позволяет с помощью обдува сухим азотом поддерживать температуру образца в интервале от 90 до 400К (от -183.15°C до 126.85°C). Этого не достаточно для проведения полноценных экспериментов с наблюдением фазовых переходов в тонких слоях фталоцианинов, которые могут происходить при температурах 200°C и выше. Для того, чтобы поддерживать температуру образца выше, чем позволяет штатная система, был применен обдув с помощью термофена с цифровым контролем температуры, который устанавливался на штативе внутри защитного кожуха гониометра (рис. 19а). Поскольку термофен выдает узкий ламеллярный поток горячего воздуха шириной порядка нескольких миллиметров, необходимо точно настроить положение термофена для оптимального нагрева образца. Для этого измерительную термопару закрепляли и центрировали в гониометрической головке (рис. 19б). Положение термофена регулировалось так, чтобы получить максимальную температуру на конце термопары. После юстировки термофена вместо термопары устанавливали подложку с исследуемым образцом тонких слоев, ориентированную таким образом, чтобы поток горячего воздуха от термофена дул в тыльную сторону образца. Дополнительная термопара крепилась к гониометрической головке так, чтобы ее конец упирался в рабочую поверхность образца на 1-2 мм ниже места, на которое падал первичный пучок рентгеновского излучения (рис. 19в). Такой подход обеспечивал непрерывный контроль температуры образца с точностью  $\pm 3^\circ\text{C}$  и позволял легко регулировать температуру образца в процессе эксперимента. Хотя термофен позволяет получать температуру воздушного потока на выходе из сопла вплоть до 500°C, на практике образцы тонких слоев фталоцианинов не на-

гревали выше 300°C, поскольку при более высокой температуре начиналась возгонка фталоцианина с поверхности подложки.



**Рис. 19.** Термофен с цифровым контролем температуры, установленный в кожухе прибора (а), термопара, закрепленная в гониометрической головке (б), схема контроля температуры образца во время съемки (в).

## Глава 3. Результаты и их обсуждение

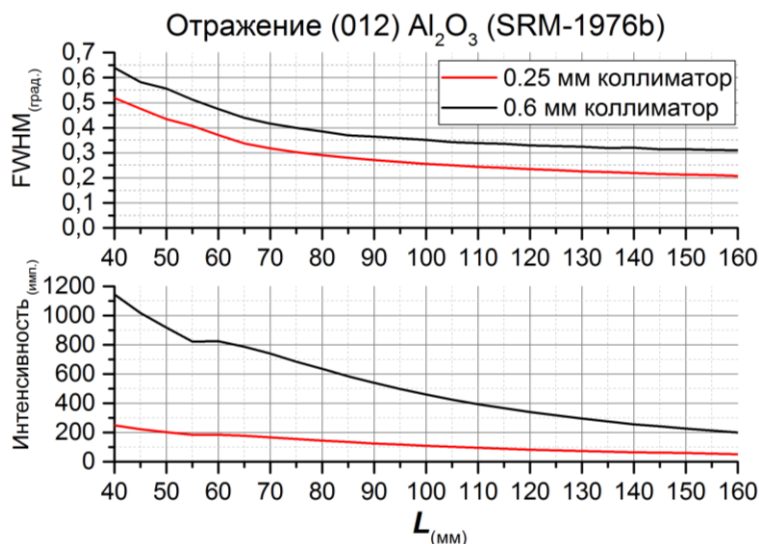
### 3.1 Определение оптимальных режимов съемки

Поскольку используемая дифракционная трубка (микрофокусная с многослойной фокусирующей оптикой) и коллиматор (монокапиллярный фокусирующий) являются нестандартными, необходимо было решить следующие вопросы: (1) определить как фокусирование дифракционных лучей влияет на форму первичного пучка, а именно насколько линейным он является, (2) какая зависимость формы дифракционных пятен от расстояния между образцом и детектором. При использовании монокристалльного дифрактометра по прямому назначению (исследование монокристаллов) размер дифракционных пятен не имеет особого значения, до тех пор, пока они имеют правильную интегральную интенсивность, а соседние пятна не сливаются друг с другом. В случае же использования геометрии 2D GIXD четкость полученной картины и размеры дифракционных пятен крайне важны для получения точных данных.

Расстояние между детектором и образцом ( $L$ ) влияет не только на интенсивность дифракционной картины, но и на ширину наблюдаемых дифракционных рефлексов. Выбор оптимального значения  $L$  всегда является поиском компромисса между интенсивностью дифракционной картины и ее разрешением. В нашем случае гониометр позволяет варьировать  $L$  в диапазоне 35-180 мм с точностью 0.01 мм.

Для обоснованного выбора  $L$  были проведены две серии съемок эталона с использованием коллиматоров разного диаметра (далее  $\varnothing$ ). Коллиматор с  $\varnothing = 0.25$  мм являлся стандартным «pinhole» коллиматором, в то время как коллиматор с  $\varnothing = 0.6$  мм был монокапиллярным фокусирующим, т.е. имел входной диаметр больше 0.6 мм и постепенно сужался от начала к концу. Расстояние  $L$  увеличивали от 40 до 160 мм с шагом 5 мм. В качестве образца был использован небольшой (0.2 мм  $\times$  0.2 мм  $\times$  0.05 мм) осколок корундовой керамики  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (эталон NIST SRM-1976b). Детектор был развернут на  $-25.57^\circ 2\theta$ , таким образом, что линия (012) корунда фиксировалась центральной частью детектора и погрешности, связанные с его наклонами, были минимальны. Полученные 2D дифрактограммы

(дебаеграммы) обрабатывали в программе XRD2DScan 4.1.1 [199]. Графики зависимости полуширины (**FWHM**) и интенсивности (программа XRD2DScan усредняет интенсивность по всей окружности дифракционного кольца) наблюдаемой линии в зависимости от  $L$  приведены на рис. 20.



**Рис. 20.** Зависимость полуширины и интенсивности линии (012) корунда от расстояния до детектора.

На всем интервале  $L$  использование коллиматора с  $\varnothing = 0.25$  мм в сравнении с 0.6 мм позволяет получить FWHM примерно на  $0.1^\circ$  меньше. В обоих случаях основное уменьшение FWHM (примерно в 1.7 раза) происходит на отрезке от 40 до 80 мм. Примерно также падает интенсивность. При дальнейшем увеличении расстояния от 80 до 160 мм полуширина асимптотически приближается к  $0.3^\circ$  для  $\varnothing = 0.6$  мм и  $0.2^\circ$  для  $\varnothing = 0.25$  мм. Вместе с этим интенсивность уменьшается примерно в 3 раза. Таким образом, после 80 мм выигрыш FWHM становится все менее значимым. Построенные графики позволяют выбрать две оптимальных комбинации  $\varnothing/L$  - 0.6/80 для получения наибольшей интенсивности и 0.25/120 для наилучшего разрешения. Ориентируясь именно на первый аспект, при исследовании тонких слоев фталоцианинов мы использовали коллиматор 0.6 мм и  $L = 80$  мм.

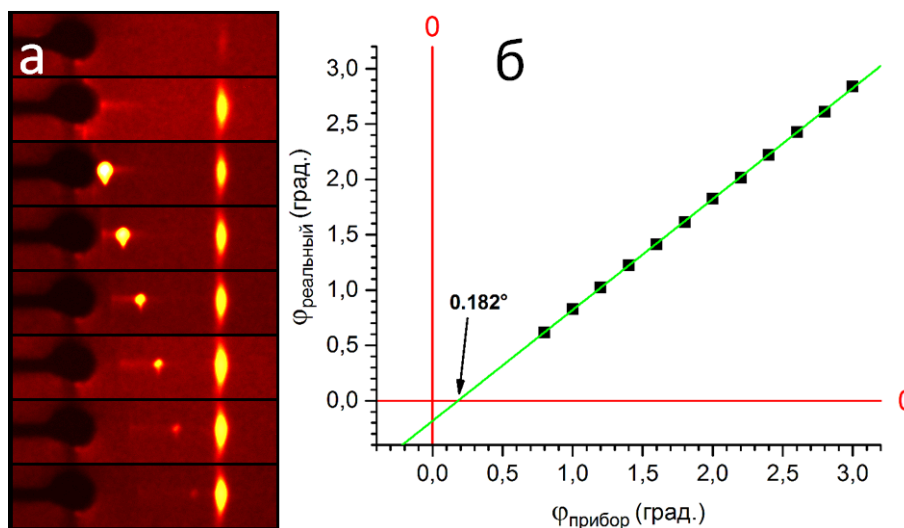
При исследовании тонкого слоя в геометрии 2D GIXD основным параметром, определяющим получение дифракционной картины, является угол падения первичного пучка. От этого параметра зависит интенсивность наблюдаемой дифракционной картины и интенсивность фона от материала подложки. При больших углах часть дифракционной картины может быть затенена, а большая часть дифрак-



ционных лучей рассеивается подложкой, что приводит к увеличению фона. При слишком острых углах интенсивность дифракционной картины резко уменьшается, поскольку на образец попадает лишь часть первичного пучка, а большая часть попадает в торец подложки и рассеивается на ней. Таким образом, встает задача определения оптимального угла падения пучка, который при разумной длительности эксперимента позволил бы получить максимально качественные данные. Основная проблема заключается в отсутствии способа, который позволил бы точно измерить угол между пучком и плоскостью подложки.

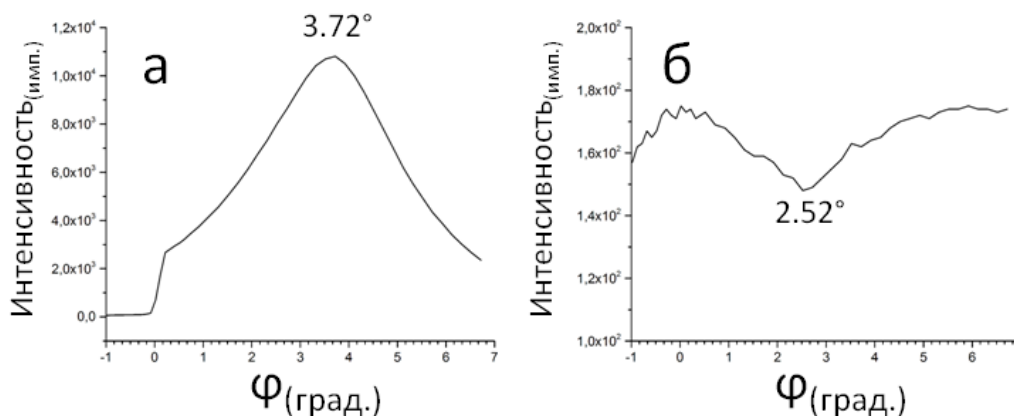
Гониометр позволяет поворачивать закрепленный образец вокруг оси  $\varphi$  на произвольный угол с хорошей точностью и повторяемостью ( $\pm 0.001^\circ$ ), однако положение образца, при котором его плоскость совпадает с первичным пучком, можно контролировать только визуально при помощи штатной видеокамеры. Причем малая глубина резкости не позволяет точно фиксировать расположение торцов подложки при разворотах на  $180^\circ$  вокруг оси  $\varphi$ . Для определения реального угла падения мы использовали явление оптического отражения первичного пучка от поверхности подложки. Суть этого явления заключается в том, что при падении рентгеновского пучка на достаточно гладкую поверхность под малыми углами, часть пучка отражается от этой поверхности, как от зеркала. Это проявляется в виде дополнительного рефлекса на дифракционной картине, причем угол отражения равен удвоенному углу падения первичного пучка. На рис. 21а приведены фрагменты дифракционных картин  $\text{PdPcF}_4$  при различных углах  $\varphi$  в интервале  $0-3.2^\circ$  с шагом  $0.4^\circ$ . Хорошо видно, что положение дифракционного рефлекса  $\text{PdPcF}_4$  остается неизменным, в то время как пятно, вызванное отражением первичного пучка, постепенно теряет интенсивность и смещается в область больших углов.

На рис. 21б приведена зависимость углового положения отражения первичного пучка от угла разворота образца. Эту зависимость можно описать линейным уравнением  $\varphi_{\text{реальный}} = 1.003(3) * \varphi_{\text{прибор}} - 0.182^\circ(8)$ . В результате установлено, что в данном случае нулевым положением образца следует считать  $\varphi = 0.182^\circ$ .



**Рис. 21.** К определению угла падения первичного пучка. Фрагменты дифракционных картин PdPcF<sub>4</sub> при разных углах разворота образца φ. На двух верхних картинках пятно, вызванное отражением первичного пучка, закрыто заглушкой (а). Зависимость угла отражения первичного пучка от угла разворота образца (б).

После определения нулевого положения образца можно построить зависимость интенсивности дифракционных пятен и уровня фона от угла разворота образца. На рис. 22 приведены такие зависимости для отражения от кристаллитов PdPcF<sub>4</sub> ориентированных параллельно плоскости подложки. В качестве критерия интенсивности фона была выбрана самая высокая фоновая точка на дифракционной картине (после сглаживания кадра для удаления локальных выбросов и «горячих» пикселей).



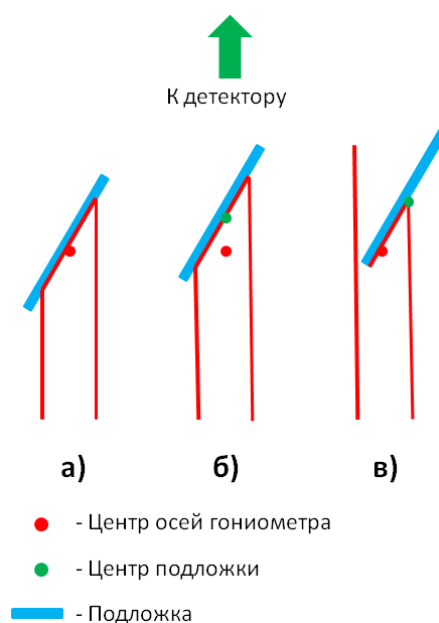
**Рис. 22.** Зависимость интенсивности дифракционного пятна PdPcF<sub>4</sub> с  $d = 13,56 \text{ \AA}$  от угла φ (а). Зависимость уровня фона от угла φ (б).

Из полученных графиков видно, что интенсивность резко возрастает в области 0.2-0.3° θ. На линейном участке от 0.3° до 3.7° происходит увеличение в 4 раза. При этом уровень фона остается практически на одном уровне и лишь незначи-

тельно уменьшается по мере увеличения  $\varphi$ . Увеличение  $\varphi$  больше  $4^\circ$  приводит к уменьшению интенсивности и увеличению уровня фона, кроме того, тень от подложки (ее хорошо видно на рис. 21а) будет закрывать значительную область дифракционной картины. Таким образом, оптимальным диапазоном  $\varphi$  в данном случае можно считать область от  $0.3^\circ$  до  $\sim 3.7^\circ$ .

### 3.2 Процедуры калибровки геометрической схемы эксперимента

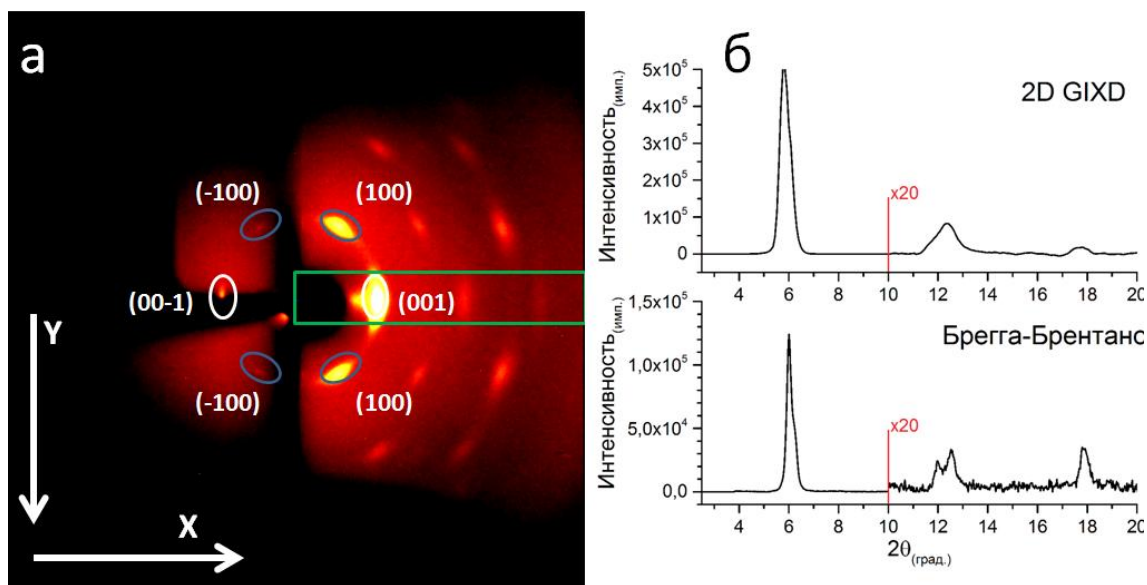
Поскольку гониометрическая головка дифрактометра BRUKER DUO изначально предназначена для монтажа и центрирования небольших (до 1 мм) монокристаллов, возникают значительные проблемы при установке образцов тонких слоев с типичными размерами 2-5 мм (см. рис. 23).



**Рис. 23.** Возможные варианты расположения образца относительно первичного пучка: правильное расположение (а); поверхность образца не проходит через ось гониометра (б); центр образца смещен с оси гониометра (в).

Если образец установлен корректно, то центры первичного пучка, образца и ось  $\varphi$  совпадают (рис. 23а). В этом случае реальные координаты центра полученной дифракционной картины и расстояние до детектора совпадают с приборными значениями. Во втором варианте (рис. 23б), первичный пучок попадает строго в центр образца, однако подложка расположена ближе (другой вариант – дальше) к детектору. Такая ошибка центрирования приводит к неверному значению расстояния между детектором и образцом ( $L$ ) и соответствующей систематической погрешно-

сти. Попытка обработки таких данных без введения поправки на расстояние приведет к увеличению/уменьшению угловых положений всех наблюдаемых дифракционных пятен. В последнем случае (см. рис. 23в) первичный пучок преимущественно засвечивает ближнюю (другой вариант – дальнюю) часть образца. При такой ситуации центр наблюдаемой дифракционной картины сдвинут относительно приборного нуля. Как показала практика, в наших экспериментах величина такого сдвига не превышает 5 пикселей (т.е. 0.3 мм). Однако даже такое незначительное отклонение при интегрировании дифракционной картины приводит к заметному искажению формы пиков и смещению положения их максимума, особенно в области углов менее  $10^\circ 2\theta$ . Поскольку в нашем случае образец располагается вертикально, основной сдвиг дифракционной картины будет происходить по  $X$  координате, в то время как значение  $Y$  координаты остается практически неизменным. Направления осей показаны на рис. 24а.



**Рис. 24.** 2D GIXD картина  $\text{PdPcF}_{16}$  (а). Овалами синего цвета выделены четыре симметрично связанных рефлекса. Сравнение дифрактограмм, полученных по разным схемам (область от  $10^\circ$  до  $20^\circ 2\theta$  показана с 20-кратным увеличением) (б). Зеленый прямоугольник показывает область интегрирования в 2D GIXD картине.

На рис. 24а показана типичная дифракционная картина, получаемая от тонких ориентированных слоев, в данном случае  $\text{PdPcF}_{16}$ , осажденного на тонкую стеклянную пластину. Из-за геометрических особенностей 2D GIXD картина имеет симметрию  $C_{2v}$ . Это можно использовать для коррекции неточности установки центра образца. На 2D GIXD картине каждому набору индексов  $hkl$  соответствует 4 симметрично связанных рефлекса (для  $h00$  в данном случае два, поскольку обра-

зец имеет преимущественную ориентацию вдоль данного направления). Левая часть дифракционной картины сильно гасится из-за поглощения продифрагировавших лучей материалом подложки, поэтому в левой части обычно наблюдаются только самые сильные рефлексы.

Относительно грубо центр дифракционной картины можно определить как точку пересечения прямых, проведенных через центры симметричных дифракционных пятен. Однако низкая интенсивность пятен в левой (затененной подложкой) половине кадра не всегда позволяют достаточно точно определить их центры. Кроме того, в некоторых случаях интенсивность рефлексов настолько мала, что все они за исключением  $h00$  (выделено на рис. 24а белым овалом) просто отсутствуют в левой части кадра. В этом случае для определения центра дифракционной картины можно попарно сравнивать  $2\theta$  углы для всех симметрично связанных рефлексов только в правой части. Если положение центра определено корректно, то значения  $2\theta$  для каждой пары должны совпадать. В противном случае координаты центра необходимо сместить в направлении рефлекса с большим  $2\theta$ . Такой подход позволяет вручную итерационно уточнить координаты центра дифракционной картины.

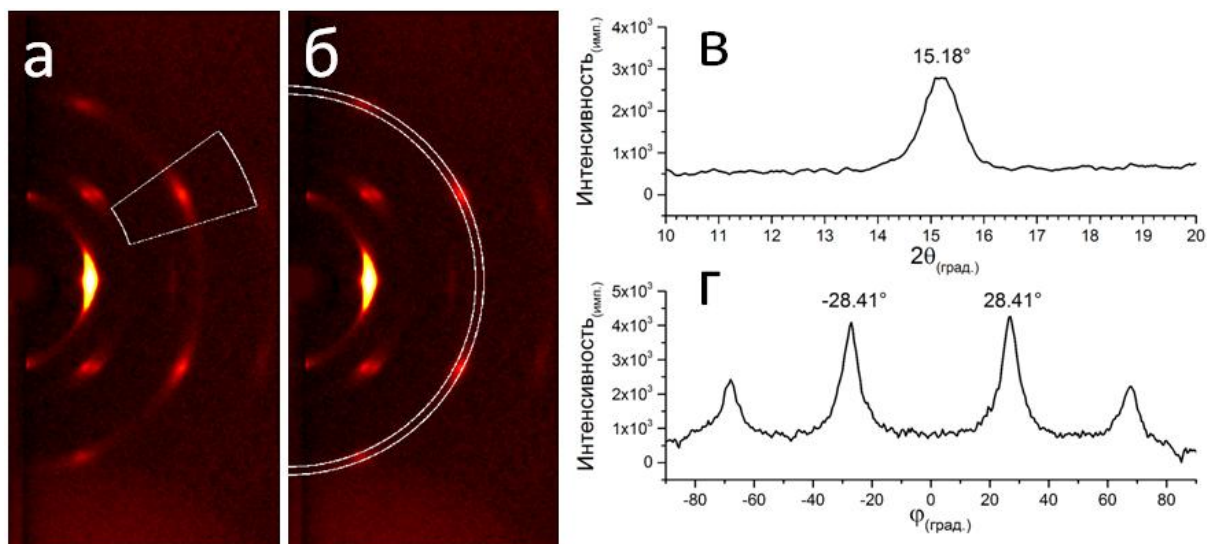
Для примера опишем поиск центра дифракционной картины  $\text{PdPcF}_{16}$  по дифракционной картине, представленной на рис. 24а. В качестве стартовых значений были использованы приборные (т.е. установленные в результате юстировки гониометра) координаты нуля детектора:  $X = 514.44$ ,  $Y = 508.78$ . При обработке областей, выделенных синими овалами, были получены следующие значения  $2\theta$  для четырех симметрично связанных рефлексов: а - 6.14, б - 6.42, в - 6.47, г - 6.19°. Очевидно, что реальный центр дифрактограммы находится где-то ниже по оси  $Y$  и значительно правее по оси  $X$ . После нескольких итераций были получены следующие координаты нуля:  $X = 518.9$ ,  $Y = 508.8$ , а значения  $2\theta$  для дифракционных пятен: а - 6.294, б - 6.298, в - 6.301, г - 6.294°. Теперь значения  $2\theta$  различаются лишь на тысячные доли градуса. При этом координаты центра изменились на 4.5 пикселей по  $X$  и лишь 0.02 пикселя по  $Y$ . Малый сдвиг по оси  $Y$  характерен для 2D GIXD картин получаемых в данной работе и обусловлен вертикальным расположением образца.

После определения точных координат центра дифракционной картины можно вычислить поправку для расстояния между образцом и детектором ( $L$ ). Для этого

было проведено интегрирование кадра, выделенного зеленым прямоугольником на рис. 24а. Он примерно соответствует зоне регистрации дифракционной картины в схеме Брэгга-Брентано. Сравнение дифрактограмм (см. рис. 24б) позволяет установить смещение дифракционного отражения на 2D GIXD картине. Если расстояние между образцом и детектором выбрано верно, то положения дифракционных пиков на обеих дифрактограммах должны совпадать. Если же положения пиков различаются на некоторое значение  $\Delta 2\theta$ , то величину поправки можно рассчитать как:

$$\Delta L = L \left( \frac{\text{ctg}(2\theta + \Delta 2\theta)}{\text{ctg}(2\theta)} - 1 \right)$$

Полученные дифракционные картины (с учетом описанных выше поправок) обрабатывали в программе XRD2DScan 4.1.1. На рис. 25а приведена часть 2D GIXD картины тонких слоев PdPcF<sub>4</sub>. На первом этапе было проведено интегрирование по  $2\theta$  в узком секторе (выделен белым цветом), содержащем выбранное дифракционное пятно, и по полученной дифрактограмме было определено положение максимума (рис. 25в). Теперь, зная значение  $2\theta$ , для выбранного пятна можно провести азимутальное интегрирование в интервале  $\pm 0.3^\circ 2\theta$  (интервал выбран равным типичной полуширине дифракционного пика на дифракционных картинах тонких слоев фталоцианинов) от его максимума (рис. 25б). Полученный профиль азимутального распределения интенсивности показан на рис. 25г. Положения максимумов на этом профиле соответствуют углу между выбранной кристаллографической плоскостью и плоскостью подложки. Поскольку кристаллографическая плоскость, вдоль которой ориентированы тонкие слои, параллельна плоскости подложки, можно говорить, что измеренный азимутальный угол соответствует углу между выбранной кристаллографической плоскостью и плоскостью преимущественной ориентации. Таким образом, результатом обработки 2D GIXD дифракционной картины является набор пар значений  $2\theta$  и  $\varphi$ , которые описывают положение дифракционных пятен. Для симметрично связанных дифракционных пятен  $2\theta$  и  $\varphi$  берутся как средние между двумя парами измеренных значений.

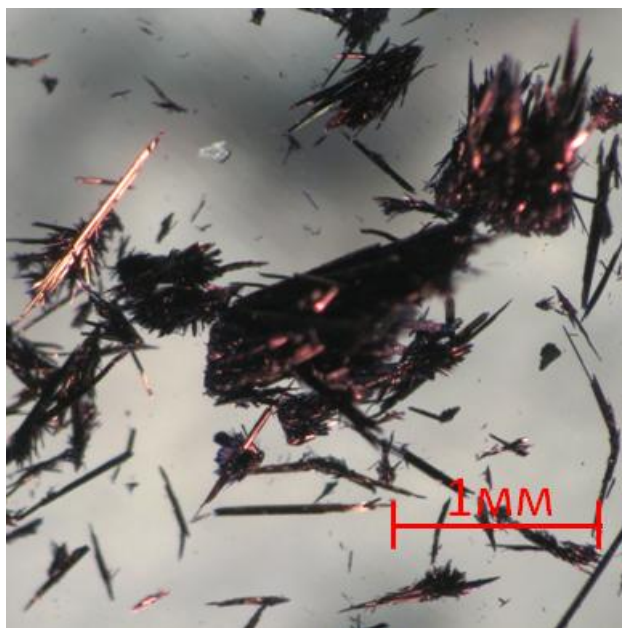


**Рис. 25.** Обработка данных 2D GIXD на примере PdPcF<sub>4</sub>: сектор, выбранный для интегрирования по  $2\theta$  (а); сектор для интегрирования по  $\varphi$  (б); определение положения по  $2\theta$  (в); определение положения по  $\varphi$  (г). Показанные значения – углы между выбранной кристаллографической плоскостью и плоскостью преимущественной ориентации.

### 3.3 Кристаллические структуры замещенных и незамещенных фталоцианинов

#### 3.3.1 Кристаллические структуры ZnPcF<sub>4</sub> и CoPcF<sub>4</sub>

Пригодные для структурного анализа монокристаллы ZnPcF<sub>4</sub> и CoPcF<sub>4</sub> были получены в процессе повторной очистки соответствующих веществ методом градиентной сублимации в вакууме. На рис. 26 показаны фотографии выросших кристаллов, полученные с помощью оптического микроскопа. Кристаллы как ZnPcF<sub>4</sub> так и CoPcF<sub>4</sub> имели форму длинных тонких непрозрачных иголок, размерами порядка 1 мм × 0.04 мм × 0.02 мм, собранных в плотные сростки. Кристаллы имели типичный для замещенных и незамещенных фталоцианинов темно-фиолетовый цвет с металлическим отблеском [20]. Для определения кристаллической структуры небольшие (250 мкм × 20 мкм × 15 мкм) монокристаллы ZnPcF<sub>4</sub> и CoPcF<sub>4</sub> отбирали в жидкой эпоксидной смоле и фиксировали на нейлоновой петле. Съемку проводили при 150К. Полученный массив данных обрабатывали в пакете программ APEX II (SAINT, SADABS) [193]. Расшифровку структуры проводили в программе Olex2 v1.2.9 [194], с использованием SHELXT-2014/5 [195] и SHELXL-2017/1 [196] для получения первичного решения и последующего уточнения структурной модели соответственно.



**Рис. 26.** Фотография кристаллов  $ZnPcF_4$ .

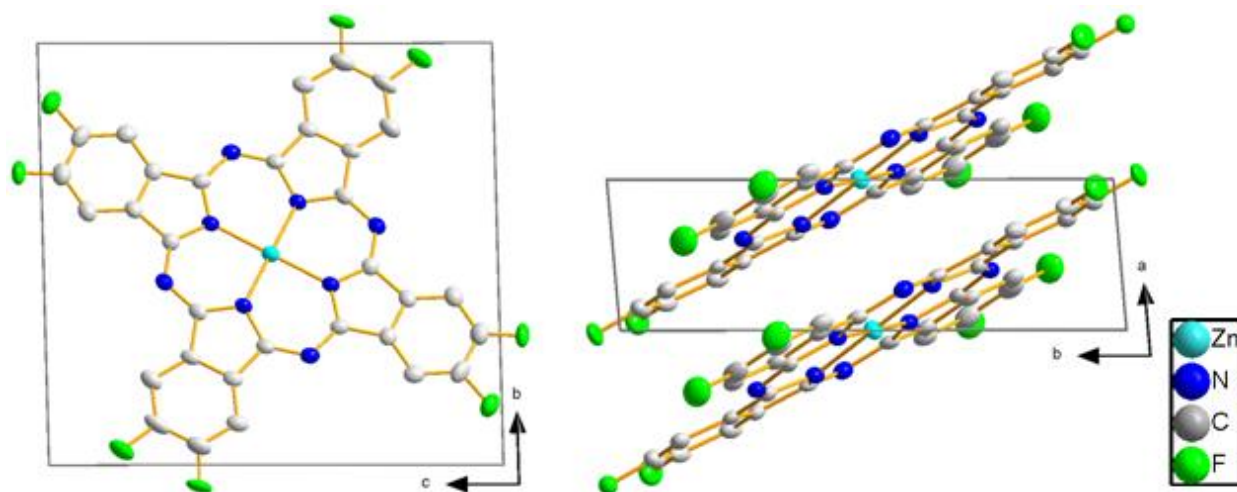
Тепловые колебания всех атомов кроме водорода были уточнены анизотропно, без каких-либо дополнительных ограничений. Поскольку в процессе синтеза возможно получение четырех изомеров тетрафторзамещенного фталоцианина, молекулы которых упаковываются в одну кристаллическую решетку, в усредненной структуре атомы фтора будут разупорядочены по двум позициям. Учитывая это, заселенность атомов фтора была рассчитана как свободная переменная, основываясь на предположении, что суммарная заселенность двух соседних атомов фтора должна быть равна единице. В результате были получены следующие значения: в случае  $ZnPcF_4$  0.522/0.478 для F1/F2 и 0.562/0.438 для F3/F4; в случае  $CoPcF_4$  0.529/0.471 для F1/F2 и 0.504/0.496 для F3/F4. Заметное отклонение от 0.5, по-видимому, вызвано неравномерными пропорциями изомеров, получаемых в результате синтеза. Позиции атомов водорода были уточнены с использованием модели «наездника». Поскольку атомы фтора занимают восемь периферийных позиций только частично, атомы водорода с комплементарной заселенностью были добавлены к каждой из восьми позиций. Таким образом, суммарная заселенность каждой из периферийных позиций стала равна единице. ПЭЯ и детали процесса уточнения структур даны в таблице 1.



ПЭЯ и детали процесса уточнения структур  $ZnPcF_4$  и  $CoPcF_4$ .

Крист. фаза	$ZnPcF_4$	$CoPcF_4$
Формула	$Zn_1C_{32}N_8F_4H_{12}$	$Co_1C_{32}N_8F_4H_{12}$
F.W.	649.87	643.43
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Z	1	1
<i>a</i> (Å)	3.6843(5)	3.6527(3)
<i>b</i> (Å)	12.381(2)	12.3322(7)
<i>c</i> (Å)	13.371(2)	13.3136(9)
$\alpha$ (°)	88.368(5)	88.737(3)
$\beta$ (°)	88.621(4)	89.140(4)
$\gamma$ (°)	84.956(5)	84.889(3)
Объем (Å <sup>3</sup> )	607.18(15)	597.14(7)
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	1.7772	1.789
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ ), %	5.19	4.33
$R_{w2}$ ( $I > 2\sigma$ ), %	8.85	7.88
$R_1$ all, %	8.69	6.62
$R_{w2}$ all, %	10.01	8.67

Упаковка молекул  $ZnPcF_4$  показана на рис. 27. Внутренний макроцикл обеих молекул сохраняет относительно плоскую конфигурацию, углы между бензольными кольцами и основным макроциклом составляют 6.14 и 1.57° для  $ZnPcF_4$ , 4.33 и 0.94° для  $CoPcF_4$ . В обоих случаях атомы С, N и F отклоняются от среднеквадратичной плоскости не более чем на 0.15 Å.

Рис. 27. Упаковка молекул  $ZnPcF_4$

Проведенное исследование показало, что  $\text{ZnPcF}_4$  и  $\text{CoPcF}_4$  являются изоструктурными. В обеих структурах молекулы упакованы в стопки, аналогично метастабильным  $\alpha$ -фазам незамещенных фталоцианинов ( $Z=1$ , триклинная сингония, пространственная группа  $P-1$ ), таких как  $\alpha$ -CoPc и  $\alpha$ -CuPc [99, 155]. Расстояние между двумя соседними молекулами в одной стопке составляет 3.33 для  $\text{ZnPcF}_4$  и 3.36 для  $\text{CoPcF}_4$  (для сравнения 3.41 у  $\alpha$ -CoPc и 3.44 Å у  $\alpha$ -CuPc). Угол наклона молекул в стопке относительно ее направления упаковки составляет  $25.31^\circ$  для  $\text{ZnPcF}_4$  и  $24.52^\circ$  для  $\text{CoPcF}_4$  ( $24.58^\circ$  у  $\alpha$ -CoPc и  $25.21^\circ$  у  $\alpha$ -CuPc).

Дифрактограммы поликристаллов  $\text{ZnPcF}_4$  и  $\text{CoPcF}_4$ , полученные в области от  $2.5$  до  $40^\circ 2\theta$ , показаны на рис. 28. Они хорошо совпадают с теоретическими дифрактограммами, рассчитанными по рентгеноструктурным данным. Отсутствие «лишних» пиков указывает на однофазность продукта, полученного после второй градиентной сублимации. Разница относительных интенсивностей дифракционных пиков объясняется наличием преимущественной ориентации в исследованных поликристаллических образцах, что вполне ожидаемо, учитывая игольчатую форму кристаллов.

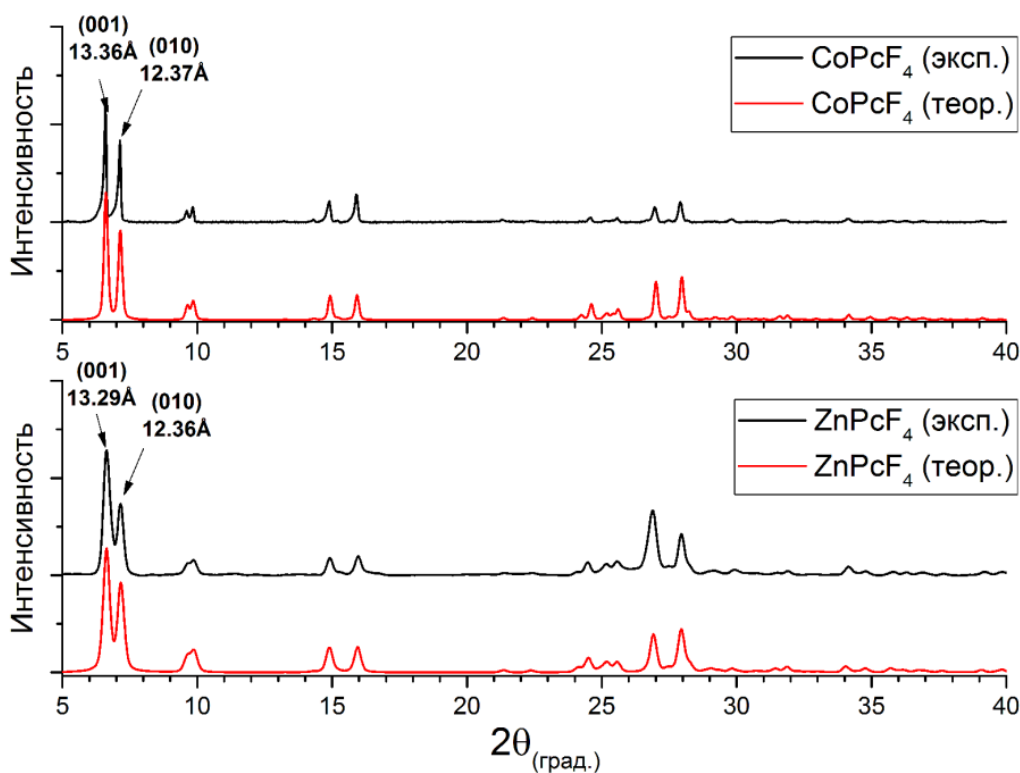
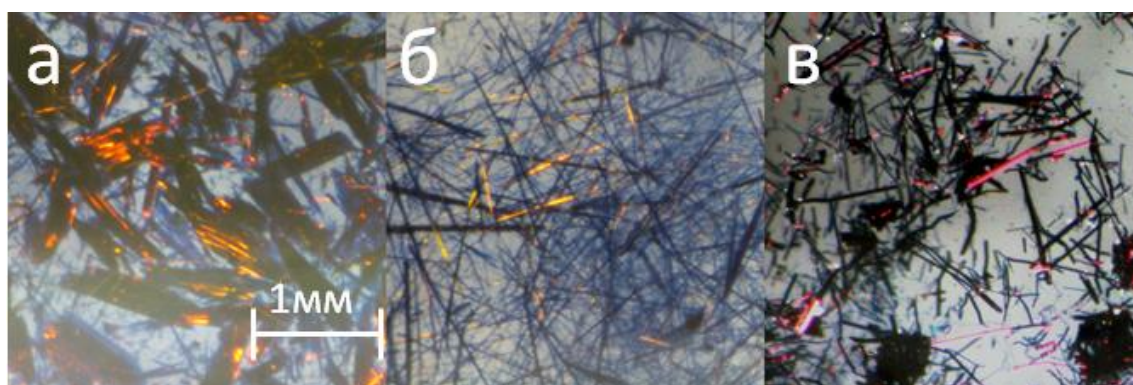


Рис. 28. Дифрактограммы поликристаллических порошков  $\text{CoPcF}_4$  и  $\text{ZnPcF}_4$ .

### 3.3.2 Кристаллические структуры PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub>

В отличие от CoPcF<sub>4</sub> и ZnPcF<sub>4</sub>, в процессе очистки сублимацией фталоцианины палладия осаждались на стенках ампулы в виде плотной поликристаллической «корки», без выраженных отдельных монокристаллов.

Для того чтобы вырастить монокристаллы, небольшое количество предварительно очищенного двукратной сублимацией порошка фталоцианина палладия запаривали под вакуумом в стеклянной ампуле. Конец ампулы с фталоцианином затем нагревали до 450°C в случае с PdPc и PdPcF<sub>4</sub> и до 460°C в случае с PdPcF<sub>16</sub>. После 1 часа нагрева на стенках ампулы выросли монокристаллы фталоцианинов палладия достаточного размера для определения кристаллической структуры методом монокристалльной дифракции. Оптические изображения монокристаллов фталоцианинов палладия показаны на рис. 29. Кристаллы всех трех соединений выглядели как длинные темно-фиолетовые иголки с металлическим отблеском, что типично для незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов [20]. Кристаллы PdPc выглядели как редкие относительно большие сростки, состоящие из нескольких крупных (примерно 0.5-1 мм длиной) монокристаллов, и множества более мелких иголок. Кристаллы PdPcF<sub>4</sub> выросли как плотный слой тонких (толщиной менее 50 мкм) и длинных (до 5 мм) пересекающихся игл, а PdPcF<sub>16</sub> образовал плотные кластеры коротких иголок на поверхности поликристаллического слоя.



**Рис. 29.** Фотографии монокристаллов PdPc (а), PdPcF<sub>4</sub> (б) и PdPcF<sub>16</sub> (в), помещенных в жидкую эпоксидную смолу. Ширина и высота каждого изображения равна 3мм.

Дифрактограммы PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub>, полученные в интервале 2θ от 5 до 40°, показаны на рис. 30. Исходя из внешнего вида дифрактограмм, можно сделать вывод о том, что продукты PdPc and PdPcF<sub>4</sub>, по-видимому, являются однофазными. Продукт синтеза PdPcF<sub>16</sub> однозначно содержит как минимум две кри-

сталлические фазы, на что указывает сложный мультиплетный пик в области  $6-7^\circ$   $2\theta$ .

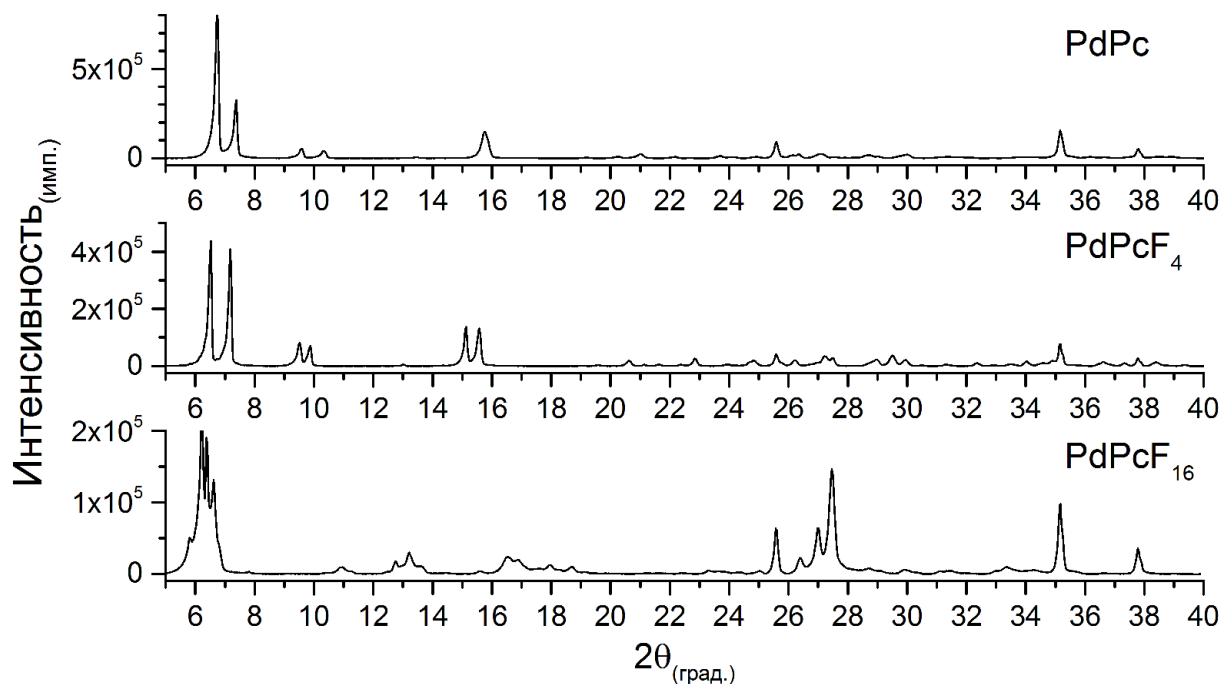
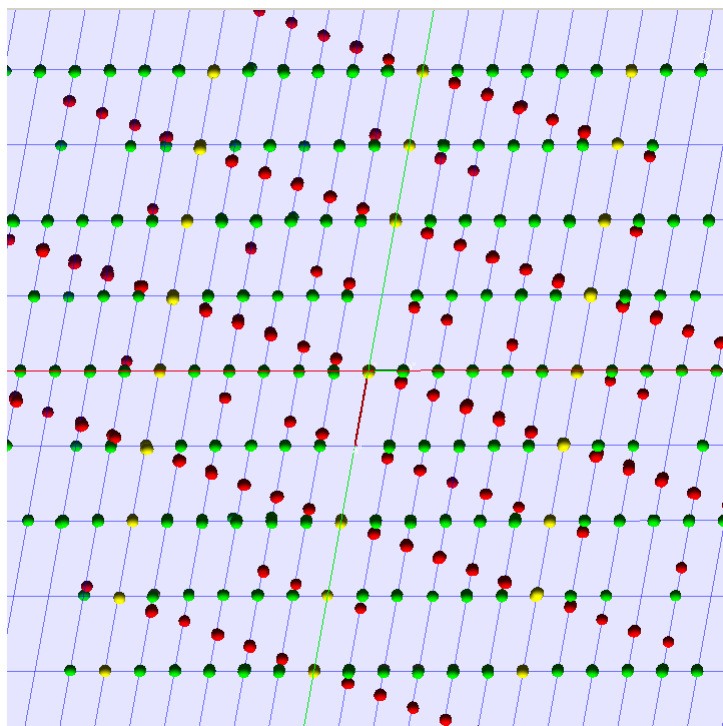


Рис. 30. Дифрактограммы поликристаллических порошков PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub>.

Кристаллические структуры всех трех фталоцианинов палладия определили с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции. Для PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> были отобраны относительно небольшие монокристаллы (250 мкм × 30 мкм × 20 мкм), в то время как для PdPc удалось отобрать монокристалл значительно большего размера (500 мкм × 80 мкм × 80 мкм). Отобранный образец PdPcF<sub>16</sub> оказался идеальным немероздрическим двойником с законом двойникования в виде разворота на  $180^\circ$  вокруг оси (010) в прямом пространстве и отношением долей двойников 0.83/0.17. На рис. 31 показан фрагмент кристаллической решетки PdPcF<sub>16</sub> в обратном пространстве с выделенными пересекающимися кристаллическими доменами. Все отобранные образцы PdPcF<sub>16</sub> оказались двойниками подобного рода. Тепловые колебания всех атомов кроме атомов водорода были уточнены анизотропно без дополнительных ограничений. Аналогично CoPcF<sub>4</sub> и ZnPcF<sub>4</sub> для PdPcF<sub>4</sub> заселенность атомов фтора уточнялась как свободная переменная, исходя из предположения, что суммарная заселенность двух соседних позиций должна быть равна единице. Результирующие значения составили 0.521/0.479 для F1/F2 и 0.562/0.438 для F3/F4.

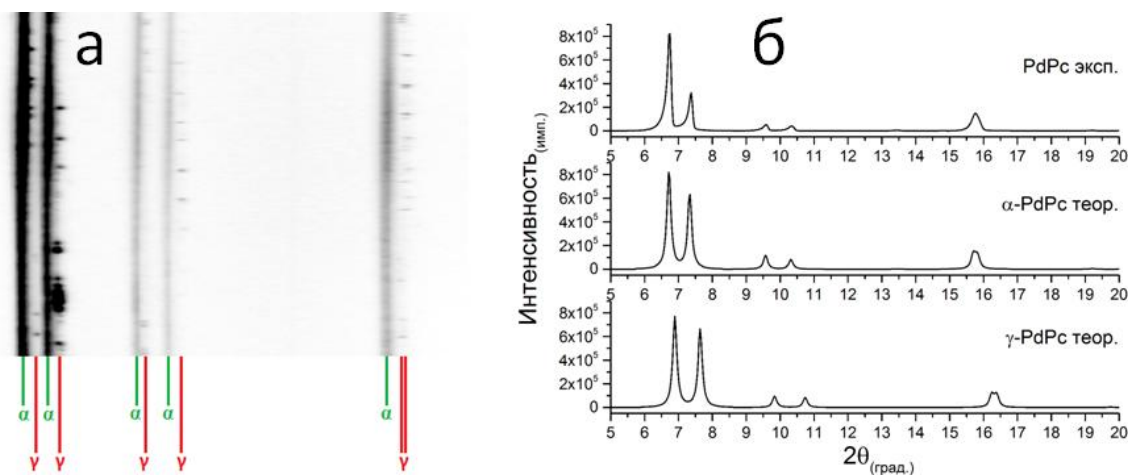


**Рис. 31.** Фрагмент кристаллической решетки PdPcF<sub>16</sub> в обратном пространстве. Красным цветом выделены дифракционные рефлексы первого кристаллического домена, зеленым - второго. Желтым цветом обозначены общие рефлексы.

Атомы водорода были найдены по остаточным пикам электронной плотности и уточнены в модели «наездника» для ароматических/амидных колец. После анализа ПЭЯ и упаковки молекул было установлено, что расшифрованная структура PdPc полностью аналогична уже известной структуре  $\gamma$ -PtPc, а PdPcF<sub>4</sub> изоструктурен описанным ранее CoPcF<sub>4</sub> и ZnPcF<sub>4</sub>. Рассчитанная по кристаллической структуре порошковая дифрактограмма PdPcF<sub>4</sub> совпала с экспериментальной, что подтвердило высказанное ранее предположение об однофазности поликристаллического порошка PdPcF<sub>4</sub>.

Теоретическая дифрактограмма PdPc оказалась похожей на экспериментальную, но при этом разница между измеренными и рассчитанными положениями дифракционных пиков оказалась слишком большой для того, чтобы ее можно было списать на ошибку эксперимента. Более тщательное исследование монокристаллов PdPc показало, что полученный в результате сублимации в запаянной ампуле PdPc является двухфазным, состоящим из множества мелких кристаллов одной фазы и небольшого количества крупных кристаллов другой фазы. Для второй фазы также был отобран монокристалл, по которому была определена кристаллическая структура, оказавшаяся аналогичной структуре  $\alpha$ -PtPc. Поскольку обе найденные кри-

сталлические фазы PdPc оказались изоструктурными PtPc, было принято решение назвать их  $\alpha$ -PdPc и  $\gamma$ -PdPc, соответственно. На рис. 32 показана азимутальная развертка (т.н. «sake»), сделанная в программе Dioptas на основе дебаеграммы поликристаллического образца PdPc. Равномерно заполненные линии принадлежат большому количеству мелких кристаллов  $\alpha$ -фазы, а отдельные яркие пятна образованы несколькими крупными монокристаллами  $\gamma$ -фазы. Приведенные фрагменты дифрактограмм показывают, что расчетные порошковые дифрактограммы  $\alpha$ -PdPc и  $\gamma$ -PdPc действительно похожи друг на друга и отличаются лишь некоторым сдвигом по оси  $2\theta$ . Аналогичные усилия были предприняты для того, чтобы найти две разные кристаллические фазы для PdPcF<sub>16</sub>, однако все выбранные кристаллы состояли из одной и той же кристаллической фазы ( $\beta$ -PdPcF<sub>16</sub>), и не было найдено ни одного кристалла  $\alpha$ -PdPcF<sub>16</sub>, пригодного хотя бы для определения ПЭЯ.



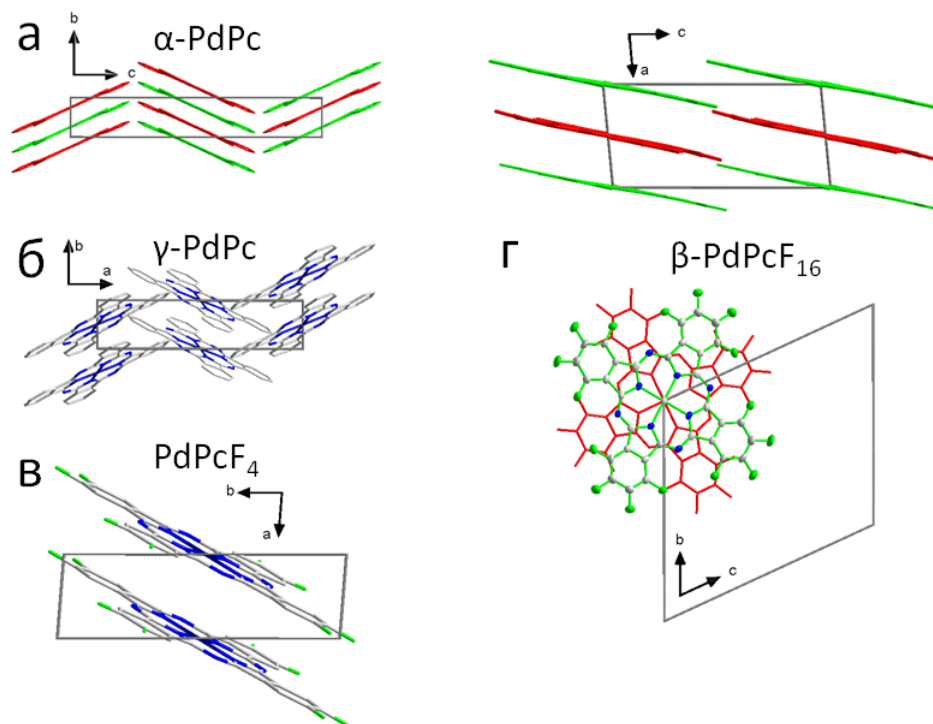
**Рис. 32.** Азимутальная развертка («sake») дебаеграммы поликристаллического порошка PdPc (а) и сравнение расчетных порошковых дифрактограмм с экспериментальной (б).

ПЭЯ и детали процесса уточнения структур незамещенного и фторзамещенных фталоцианинов палладия приведены в таблице 2. Все четыре расшифрованные структуры были опубликованы в рамках одной статьи [200]. Схемы упаковки молекул для  $\alpha$ -PdPc,  $\gamma$ -PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> показаны на рис. 33. Внутренние макроциклы всех трех молекул сохраняют практически плоскую конформацию, центральные атомы металла лежат точно на среднеквадратичной плоскости, а все атомы углерода, азота и фтора отклоняются от среднеквадратичной плоскости не более чем на 0.1 Å для  $\alpha$ -PdPc,  $\beta$ -PdPc и PdPcF<sub>16</sub> и не более 0.05 Å для PdPcF<sub>4</sub>.



ПЭЯ и детали процесса уточнения структур  $\alpha$ -PdPc,  $\gamma$ -PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и  $\beta$ -PdPcF<sub>16</sub>

Крист. фаза	$\alpha$ -PdPc	$\gamma$ -PdPc	PdPcF <sub>4</sub>	$\beta$ -PdPcF <sub>16</sub>
Формула	Pd <sub>1</sub> C <sub>32</sub> N <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Pd <sub>1</sub> C <sub>32</sub> N <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Pd <sub>1</sub> C <sub>32</sub> N <sub>8</sub> F <sub>4</sub> H <sub>12</sub>	Pd <sub>1</sub> C <sub>32</sub> N <sub>8</sub> F <sub>16</sub>
F.W.	618.93	618.93	690.90	906.80
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
Z	4	2	1	2
<i>a</i> (Å)	26.105(8)	16.621(3)	3.6762(3)	6.8332(16)
<i>b</i> (Å)	3.7545(11)	3.8791(8)	12.2816(9)	14.987(3)
<i>c</i> (Å)	23.908(6)	18.045(4)	13.563(1)	15.667(4)
$\alpha$ (°)	90	90	87.977(3)	64.335(7)
$\beta$ (°)	94.042(9)	95.736(5)	84.734(3)	80.727(8)
$\gamma$ (°)	90	90	85.308(3)	79.799(7)
Объем (Å <sup>3</sup> )	2337.4(11)	1157.7(4)	607.52(8)	1416.8(6)
<i>V/Z</i>	584.4	578.9	607.52	708.4
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	1.759	1.776	1.888	2.126
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ), %	4.62	3.20	2.60	4.79
<i>R</i> <sub>w2</sub> ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ), %	8.12	6.27	5.18	10.88
<i>R</i> <sub>1</sub> all, %	9.16	5.41	2.95	8.82
<i>R</i> <sub>w2</sub> all, %	9.46	6.90	5.30	12.01

Рис. 33. Схемы упаковки молекул для  $\alpha$ -PdPc (а),  $\gamma$ -PdPc (б), PdPcF<sub>4</sub> (в) и  $\beta$ -PdPcF<sub>16</sub> (г).

Молекулы  $\alpha$ -PdPc упаковываются в стопки с расположением елочкой ( $Z = 4$ , моноклинная сингония, пространственная группа  $C2/c$ ). Расстояние между отдельными молекулами в стопке составляет  $3.416 \text{ \AA}$  ( $3.454 \text{ \AA}$  для  $\alpha$ -PtPc), при этом смежные стопки сдвинуты на  $1/2$  этого расстояния, как показано на рис. 33; расстояние между соседними атомами Pd составляет  $3.755 \text{ \AA}$  ( $3.818 \text{ \AA}$  для  $\alpha$ -PtPc), что дает угол упаковки  $\theta = 24.53^\circ$  ( $25.21^\circ$  для  $\alpha$ -PtPc).  $\gamma$ -PdPc также упаковывается в стопки с расположением елочкой ( $Z = 2$ , моноклинная сингония, пространственная группа  $P2_1/n$ ), однако в этом случае соседние стопки выровнены относительно друг друга. Расстояние между отдельными молекулами внутри стопки составляет  $3.366 \text{ \AA}$  ( $3.412 \text{ \AA}$  для  $\gamma$ -PtPc), а расстояние между соседними атомами Pd составляет  $3.879 \text{ \AA}$  ( $3.969 \text{ \AA}$  для  $\gamma$ -PtPc), что дает угол упаковки  $\theta = 29.8^\circ$  ( $30.73^\circ$  для  $\gamma$ -PtPc).

Молекулы PdPcF<sub>4</sub> ( $Z=1$ , триклинная сингония, пространственная группа  $P-1$ ), как и молекулы CoPcF<sub>4</sub> и ZnPcF<sub>4</sub>, имеют кристаллическую упаковку подобную низкотемпературным метастабильным  $\alpha$ -CoPc и  $\alpha$ -CuPc [99,155]. Расстояние между отдельными молекулами внутри стопки равно  $3.373 \text{ \AA}$ , а между соседними атомами Pd  $3.676 \text{ \AA}$ , что дает  $\theta = 23.45^\circ$ .

$\beta$ -PdPcF<sub>16</sub> ( $Z=2$ , триклинная сингония, пространственная группа  $P-1$ ) содержит две молекулы на элементарную ячейку, ориентированные практически параллельно (угол между среднеквадратичными плоскостями молекул равен  $0.99^\circ$ ). При этом молекулы развернуты друг относительно друга на  $35.5^\circ$ , как показано на рис. 33г. Подобная ориентация молекул приводит к кристаллической упаковке, похожей на PdPcF<sub>4</sub>, с  $\sim 3.23 \text{ \AA}$  между молекулами,  $3.417 \text{ \AA}$  между соседними атомами Pd и  $\theta \sim 19^\circ$ . Стоит отметить, что кристаллическая упаковка  $\beta$ -PdPcF<sub>16</sub> более схожа с упаковкой  $\alpha$ -CuPcF<sub>16</sub> (триклинная сингония,  $P-1$ ,  $Z=1$ ) [118], нежели чем с другими известными структурами  $\beta$ -MPcF<sub>16</sub> ( $M=Co, Cu, Zn$ ), которые также имеют триклинную сингонию и содержат две молекулы на элементарную ячейку, но при этом упакованы «елочкой» [20,117].

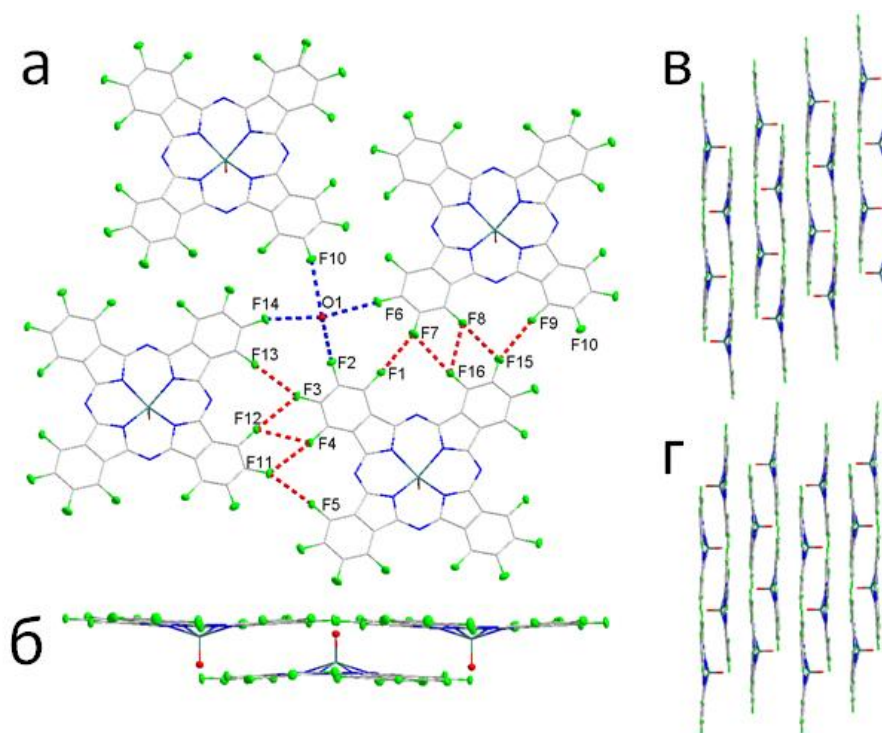
### 3.3.3 Кристаллическая структура VOPcF<sub>16</sub>

Аналогично фталоцианинам палладия, VOPcF<sub>16</sub> в процессе очистки градиентной сублимацией осаждался на стенки ампулы в виде плотной поликристалличе-



ской корки, без выраженных отдельных монокристаллов. Монокристаллы  $\text{VOF}_{16}$  удалось получить путем сублимации в запаянной под вакуумом стеклянной ампуле (остаточное давление  $1.5 \cdot 10^{-5}$  Торр) при температуре  $460^\circ\text{C}$ . В процессе сублимации большая часть исходного поликристаллического порошка  $\text{VOF}_{16}$  разложилась и осела в виде грязно-белого налета на стенках ампулы. Это указывает на то, что  $\text{VOF}_{16}$  частично распадается под действием температуры. Поскольку сублимация проходила в запаянной ампуле, деградация  $\text{VOF}_{16}$  привела к ухудшению вакуума и, как следствие, разложению остального количества исходного вещества. Тем не менее, на стенках ампулы выросло несколько монокристаллов, пригодных для анализа. Аналогично  $\text{VOF}$  [111] монокристаллы  $\text{VOF}_{16}$  выглядели как плотные сrostки небольших квадратных пластин.

Для определения кристаллической структуры  $\text{VOF}_{16}$  был отобран образец в виде небольшой квадратной пластинки (90 мкм x 80 мкм x 20 мкм), которая была смонтирована на нейлоновую петлю при помощи жидкой эпоксидной смолы. Анализ собранных дифракционных отражений монокристалла  $\text{VOF}_{16}$  в обратном пространстве с использованием программы RLATT из пакета Bruker APEXII показал, что выбранный образец кристалла содержит две независимые кристаллические решетки, ( $\beta$ - $\text{VOF}_{16}$ ) с триклинной сингонией и ( $\gamma$ - $\text{VOF}_{16}$ ) с моноклинной сингонией, ориентированные друг относительно друга таким образом, что (1-11) плоскость  $\beta$ -фазы параллельна плоскости (010)  $\gamma$ -фазы. Попытки найти кристалл, содержащий только  $\beta$ - или  $\gamma$ -фазу, не увенчались успехом, поскольку из примерно десяти отобранных кристаллов все содержали обе кристаллические фазы с преобладанием  $\beta$ -фазы. По этой причине два независимых набора данных были получены от одного монокристаллического образца. Результаты уточнения структуры показали, что молекулы  $\text{VOF}_{16}$  упаковываются в плотные плоские слои, причем структура одного слоя абсолютно идентичная как в  $\beta$ -, так и в  $\gamma$ -фазе. На рис. 34а и рис. 34б показан фрагмент одного такого молекулярного слоя. Одиночный слой образуется плотно упакованными молекулами  $\text{VOF}_{16}$ , причем каждая молекула контактирует с четырьмя соседними через ряд F...F контактов ( $2.83$ - $2.98$  Å, красные пунктирные линии на рис. 34а) и четырьмя противоположными молекулами через контакты F...O ( $3.14$ - $3.18$  Å, синие пунктирные линии на рис. 34а).



**Рис. 34.** Диаграмма упаковки молекул  $VOPcF_{16}$  в пределах одного молекулярного слоя (а,б) и схемы упаковки слоев для  $\beta$ - $VOPcF_{16}$  (в) и  $\gamma$ - $VOPcF_{16}$  (г).

Такая упаковка молекул в пределах одного слоя значительно отличается от обеих известных структур  $VOPc$  (в которых молекулы  $VOPc$  контактируют только с двумя противоположными молекулами) [111, 112] и более похожа на моноклинную фазу I  $TiOPc$  [113] и  $GaClPc$  [201]. Молекулы  $VOPcF_{16}$  также обладают заметно более плоской конфигурацией по сравнению с  $VOPc$  и  $TiOPc$ , причем в молекуле все атомы, кроме ванадия и кислорода, отклоняются от среднеквадратичной плоскости не более чем на  $0.25 \text{ \AA}$  ( $\sim 0.35 \text{ \AA}$  в  $VOPc$  и  $TiOPc$ ). Атом ванадия выходит на  $0.58 \text{ \AA}$  из плоскости макроцикла, причем связь  $V-O$  расположена перпендикулярно плоскости молекулы, а угол  $\angle N-V-O$  равен  $106.43^\circ$ .

На рис. 34в показан внешний вид упаковки молекулярных слоев для  $\beta$ - $VOPcF_{16}$ , если смотреть на них вдоль кристаллографической оси  $[353]$ , а на рис. 34г для  $\gamma$ - $VOPcF_{16}$ , если смотреть на них вдоль кристаллографической оси  $[100]$ . В случае  $\beta$ - $VOPcF_{16}$  отдельные слои упакованы параллельно плоскости  $(1-11)$ , с  $3.08 \text{ \AA}$  между слоями и каждым следующим слоем, сдвинутым в одном направлении относительно предыдущего, что приводит к равномерной линейной упаковке.  $\gamma$ - $VOPcF_{16}$ , с другой стороны, имеет молекулярные слои, упакованные параллельно плоскости  $(020)$ , с точно таким же расстоянием и величиной сдвига между слоями, как и в  $\beta$ - $VOPcF_{16}$ , но при этом слои упаковываются зигзагообразно. Такая степень

подобия в упаковке объясняет, почему каждый из выбранных кристаллов  $\text{VOF}_{16}$  содержал как  $\beta$ -, так и  $\gamma$ -фазу, поскольку идентичная структура слоев позволяет этим фазам формировать идеальные кристаллические сростки со слоистой структурой. Следует также отметить, что все отражения с индексами ( $n -n n$ ) для  $\beta$ -фазы и ( $0 2n 0$ ) для  $\gamma$ -фазы были убраны из окончательного уточнения кристаллической структуры, поскольку для обеих фаз их положение в обратном пространстве полностью совпадает, и, следовательно, их измеренная интенсивность была много выше, чем рассчитанная по структурной модели. ПЭЯ и детали уточнения структуры приведены в таблице 3. Хотя параметры элементарной ячейки  $\gamma$ - $\text{VOF}_{16}$  предполагают возможную тетрагональную сингонию, анализ структуры в программе PLATON [202] не нашел никакой дополнительной симметрии.

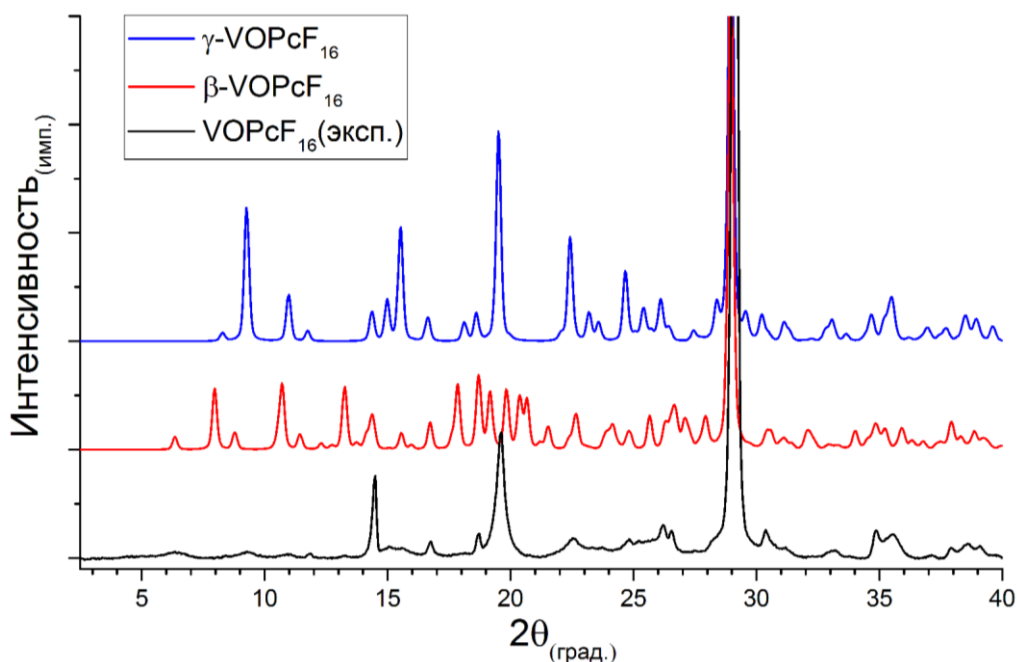
Т а б л и ц а 3.

ПЭЯ и детали уточнения структуры для  $\beta$ - $\text{VOF}_{16}$  и  $\gamma$ - $\text{VOF}_{16}$ .

Кр. фаза	$\beta$ - $\text{VOF}_{16}$	$\gamma$ - $\text{VOF}_{16}$
Формула	$\text{V}_1\text{O}_1\text{C}_{32}\text{N}_8\text{F}_{16}$	$\text{V}_1\text{O}_1\text{C}_{32}\text{N}_8\text{F}_{16}$
F.W.	867.34	867.34
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пр. группа	$P-1$	$P2_1/n$
$Z$	2	4
$a$ (Å)	8.6565(13)	15.018(2)
$b$ (Å)	11.4745(14)	12.139(3)
$c$ (Å)	14.957(2)	15.078(3)
$\alpha$ (°)	73.499(5)	90
$\beta$ (°)	73.855(5)	90.145(6)
$\gamma$ (°)	84.674(5)	90
Объем (Å <sup>3</sup> )	1368.1(3)	2748.7(9)
$V/Z$	684.05	687.2
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	2.105	2.096
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ ), %	5.12	7.32
$R_{w2}$ ( $I > 2\sigma$ ), %	10.34	14.61
$R_1$ all, %	9.25	19.34
$R_{w2}$ all, %	11.91	18.97

На рис. 35 показана экспериментальная дифрактограмма поликристаллического порошка  $\text{VOF}_{16}$ , полученная в диапазоне от 2.5 до 40 ° 2 $\theta$ , и рассчитанные по структурной модели теоретические дифрактограммы для  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы. Поскольку

$\beta$ - и  $\gamma$ -фазы имеют много перекрывающихся дифракционных пиков, невозможно достоверно оценить их процентное соотношение в поликристаллическом продукте. Интенсивность дифракционного пика с положением  $29.12^\circ 2\theta$  примерно в 15 раз выше, чем у любого другого наблюдаемого дифракционного пика. Такая высокая интенсивность вызвана слоистой структурой  $\text{VOPcF}_{16}$ , поскольку этот пик соответствует (2-22) плоскости  $\beta$ -фазы и (040) плоскости  $\gamma$ -фазы, плоскостям, параллельно которым ориентированы молекулы.



**Рис. 35.** Экспериментальная (черная) и теоретические (красная для  $\beta$ -фазы и синяя для  $\gamma$ -фазы) порошковые дифрактограммы  $\text{VOPcF}_{16}$ . Очень заметный и выходящий за пределы осей графика дифракционный пика с положением  $29,12^\circ 2\theta$  соответствует отражениям от плоскости (2-22) для  $\beta$ -фазы и от плоскости (040) для  $\gamma$ -фазы.

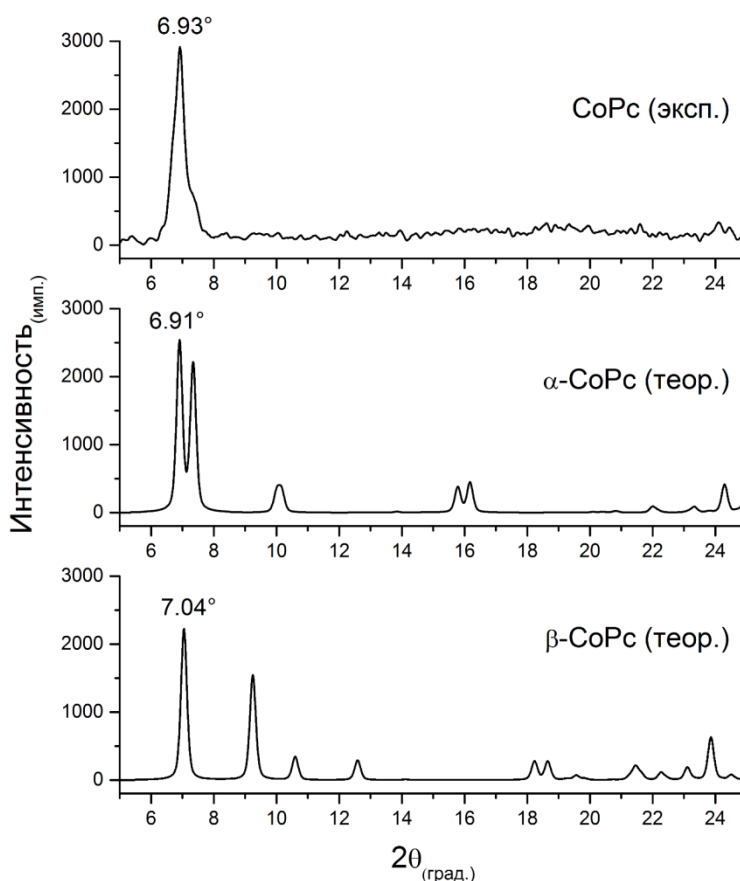
### 3.4 Применение геометрии 2D GIXD для структурной характеристики тонких слоев фталоцианинов металлов

#### 3.4.1 Фазовый анализ тонких слоев $\text{CoPc}$

Поликристаллический порошок  $\text{CoPc}$  был получен путем спекания смеси (4:1 в молярных долях) фталонитрила и хлорида кобальта, с последующей двукратной очисткой методом зонной сублимации в вакууме. Тонкие слои  $\text{CoPc}$  осаждали на стеклянные подложки при температуре испарителя  $450^\circ\text{C}$ , время нанесения составляло 30 мин. Расстояние между испарителем и подложками составляло 50 мм. Полученные образцы представляли собой сплошные прозрачные слои

голубого цвета. Толщина полученных слоев была оценена при помощи эллипсометра ЛЭФ-3М и составила  $\sim 37$  нм.

Для тонких слоев CoPc, осажденных на подложку, характерны 2 кристаллические модификации: метастабильная  $\alpha$ -фаза, получаемая при осаждении на подложку с температурой не выше  $150^\circ\text{C}$  и  $\beta$ -фаза, получаемая при осаждении на подложку с температурой  $150\text{-}250^\circ\text{C}$ . Также известно, что при отжиге подложки с нанесенной  $\alpha$ -фазой CoPc при температурах порядка  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  последняя постепенно превращается в  $\beta$ -фазу [155]. Таким образом, на поверхности подложки могут существовать в разных пропорциях обе кристаллические фазы. С целью определения фазового состава полученного образца было проведено первоначальное рентгенографическое исследование в схеме Брэгга-Брентано. На рис. 36 показана дифрактограмма тонких слоев CoPc, полученная в интервале  $2.5\text{-}40^\circ 2\theta$ .



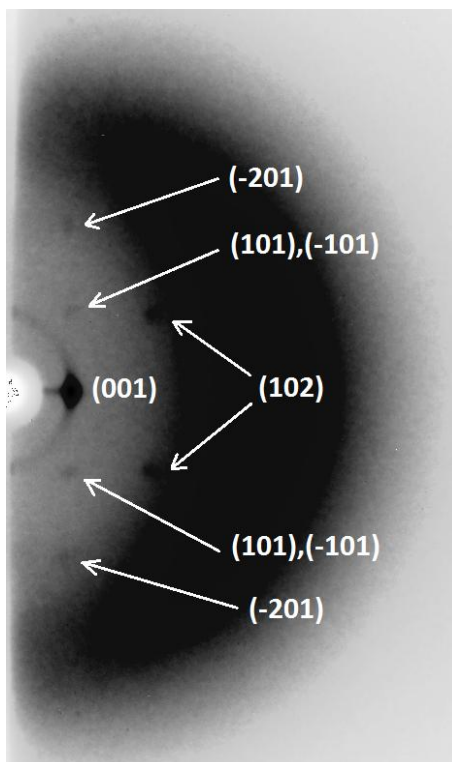
**Рис. 36** дифрактограмма тонких слоев CoPc в сравнении с теоретическими дифрактограммами для  $\alpha$ -CoPc и  $\beta$ -CoPc.

На дифрактограмме тонких слоев CoPc наблюдается только один дифракционный пик с угловым положением  $6.93^\circ 2\theta$ . Это указывает на наличие сильной преимущественной ориентации кристаллитов относительно поверхности подложки.

Вместе с этим возникает проблема определения фазового состава исследуемого образца, поскольку для  $\alpha$ -CoPc угловое положение первого дифракционного пика равно  $6.91^\circ 2\theta$ , а для  $\beta$ -CoPc –  $7.07^\circ 2\theta$ . Таким образом, исследуемый образец может состоять как из чистой  $\alpha$ -фазы, так и из смеси обеих кристаллических фаз. В таком случае фазовый состав можно было бы определить по дополнительным дифракционным пикам, но поскольку образец является ориентированным, и имеет малую толщину, дополнительные пики на дифрактограмме не наблюдаются.

Для того чтобы получить информацию о других дифракционных пиках была использована съемка тонких слоев CoPc в геометрии 2D GIXD. Образец пленки на стеклянной подложке с толщиной 0.1 мм и линейными размерами порядка 5 мм закрепили на торце стеклянного цилиндра диаметром 3 мм при помощи монтажной смолы. Цилиндр с приклеенным образцом затем монтировали в гониометрическую головку дифрактометра.

На рис. 37 показана дифракционная картина, полученная от тонких слоев CoPc. Угол между первичным пучком и детектором ( $\theta_{\text{дет}}$ ) составлял  $10^\circ$ , а расстояние от центра образца до детектора ( $L$ ) 40 мм. Угол между первичным пучком и образцом ( $\theta_{\text{обр}}$ ) варьировали в диапазоне  $0$ - $4^\circ$ .

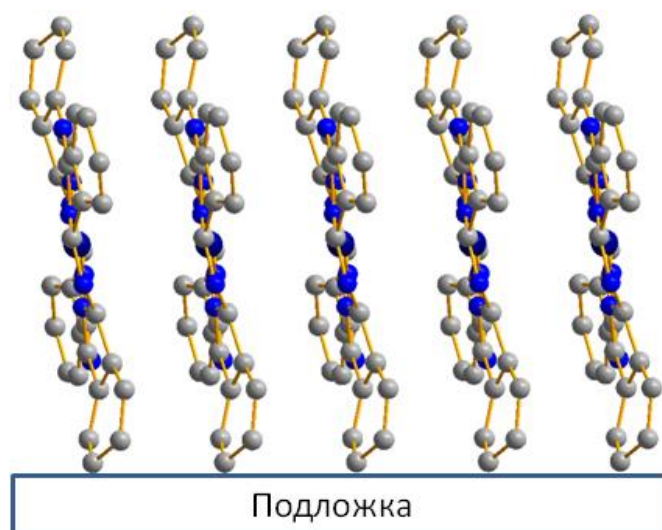


**Рис. 37.** Дифракционная картина, полученная от тонких слоев CoPc в геометрии 2D GIXD.

На полученной дифракционной картине наблюдаются хорошо локализованные дифракционные пятна, характерные для монокристалла (см. рис. 37). Круглая, практически неискаженная форма наблюдаемых пятен указывает на то, что тонкие слои CoPc обладают идеальной преимущественной ориентацией, т.е. все кристаллиты CoPc на поверхности подложки ориентированы выбранной кристаллографической плоскостью строго параллельно поверхности подложки с минимальным отклонением. Обширное гало в правой части дифракционной картины обусловлено рассеянием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения на материале подложки и флуоресценцией атомов кобальта. Помимо наиболее яркого пятна с индексом (001) и  $d = 12.80 \text{ \AA}$  на дифракционной картине надежно фиксируются рефлексы с  $d = 8.75, 5.65$  и  $5.45 \text{ \AA}$ . Сопоставляя измеренные межплоскостные расстояния с расчетными, можно однозначно утверждать, что исследуемый образец тонких пленок CoPc состоит из чистой  $\alpha$ -фазы. Опираясь на теоретическую дифрактограмму, можно провести индцирование наблюдаемых рефлексов. Т.к. межплоскостные расстояния пар рефлексов (101)/(-101), (102)/(-102) и (-201) (201) имеют близкие значения, то при выборе конкретных индексов было учтено, что в первой паре рефлексы имеют сравнимые интенсивности, а (102) и (-201) значительно (на три порядка) интенсивнее, чем (-102) и (201) соответственно. Для проверки возможного расщепления (101) и (-101) были проведены дополнительные опыты при увеличенном до 80 мм расстоянии  $L$ . Даже при накоплении дифракционной картины в течение одного часа расщепление зарегистрировать не удалось.

Индцирование наблюдаемой дифракционной картины по теоретической дифрактограмме  $\alpha$ -CoPc позволяет сделать вывод о практически идеальной ориентации слоев  $\alpha$ -CoPc на поверхности подложки в направлении (001). Такой же результат для слоев  $\alpha$ -CoPc наблюдали авторы [203-205].

На рис. 38 представлена упаковка молекул  $\alpha$ -CoPc в кристаллографической плоскости (001) на поверхности подложки. При построении была использована программа Diamond 3.2 [206]. Молекулы CoPc имеют плоское строение и укладываются в отдельные «стопки». Угол между плоскостью (001) и среднеквадратичной плоскостью молекулы составляет  $83.1^\circ$ . Расстояние между слоями соответствует наибольшему межплоскостному расстоянию  $d_{001}$ , что говорит о максимально возможной (в рамках данной кристаллической структуры) плотности этого слоя.



**Рис. 38.** Упаковка молекул  $\alpha$ -CoPc относительно поверхности подложки.

Таким образом, в работе на примере образцов  $\alpha$ -CoPc (толщина  $\sim 37$  нм) описана методика рентгенофазового исследования тонких слоев использованием геометрии 2D GIXD [207]. Благодаря использованию 2D детектора удалось зафиксировать дополнительные дифракционные рефлексии серии  $h0l$ , не наблюдаемые при съемке в стандартной схеме Брэгга-Брентано, а использование микрофокусной трубки позволило на порядок сократить время съемки. Такой подход позволил быстро и однозначно определить фазовый состав пленки, что может быть полезно в случае наличия у исследуемого соединения нескольких полиморфных модификаций с похожими дифрактограммами.

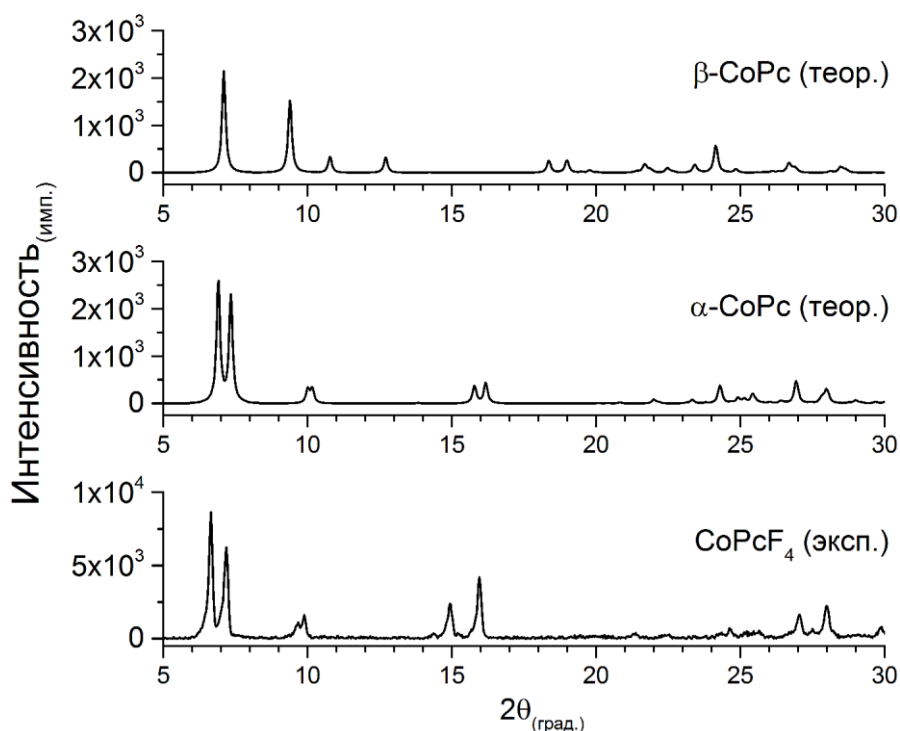
### 3.4.2 Исследование порошков и тонких пленок $\text{CoPcF}_4$ и CoPc

Поликристаллический порошок  $\text{CoPcF}_4$  представляет собой статистическую смесь четырех региоизомеров из-за различных возможных положений замещающего атома фтора. Поскольку физические и химические свойства таких изомеров практически идентичны, попытки разделить изомеры  $\text{CoPcF}_4$  не предпринимались.

На рис. 39 показана дифрактограмма поликристаллического порошка  $\text{CoPcF}_4$  в сравнении с теоретическими дифрактограммами для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз CoPc. Из внешнего вида дифрактограмм можно сделать вывод о том, что кристаллическая структура  $\text{CoPcF}_4$ , по-видимому, близка к  $\alpha$ -CoPc. Данное предположение, однако, не удалось проверить напрямую, поскольку, несмотря на большое количество дифракционных пиков на дифрактограмме  $\text{CoPcF}_4$ , попытки провести индентификацию с помощью



методов DICVOL04 [208], ITO [209] и TREOR [210] не дали приемлемых вариантов ПЭЯ.



**Рис. 39.** Экспериментальная порошковая дифрактограмма для  $\text{CoPcF}_4$  в сравнении с теоретическими дифрактограммами для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз  $\text{CoPc}$ .

Тонкие слои  $\text{CoPcF}_4$  наносили на подложки при температуре испарителя  $460^\circ\text{C}$ , время осаждения составляло 60 мин. В качестве подложек использовались тонкие стеклянные пластины размером  $20\text{ мм} \times 20\text{ мм}$  и толщиной 0.1 мм. Во время роста тонких слоев подложки выдерживались при комнатной температуре на расстоянии 50 мм от источника, с поверхностями, перпендикулярными источнику. Полученные образцы представляли собой сплошные прозрачные синие слои с расчетной толщиной 60-80 нм. Аналогичным путем были получены тонкие слои  $\text{CoPc}$ , однако температура испарителя при напылении была равна  $450^\circ\text{C}$ .

На рис. 40 показаны дифракционные картины, полученные от тонких слоев  $\text{CoPcF}_4$  и  $\text{CoPc}$  в геометрии 2D GIXD. Угол между первичным пучком и детектором ( $\theta_{\text{дет}}$ ) составлял  $0^\circ$ , а расстояние от центра образца до детектора ( $L$ ) = 80 мм. Угол между первичным пучком и образцом ( $\theta_{\text{обр}}$ ) был равен  $0.3^\circ$ . Сравнение дифракционных картин позволяет сделать вывод о том, что тонкие пленки  $\text{CoPcF}_4$  и  $\text{CoPc}$  обладают сходной кристаллической структурой, поскольку взаимное расположение дифракционных пятен на обеих картинах практически идентичное.

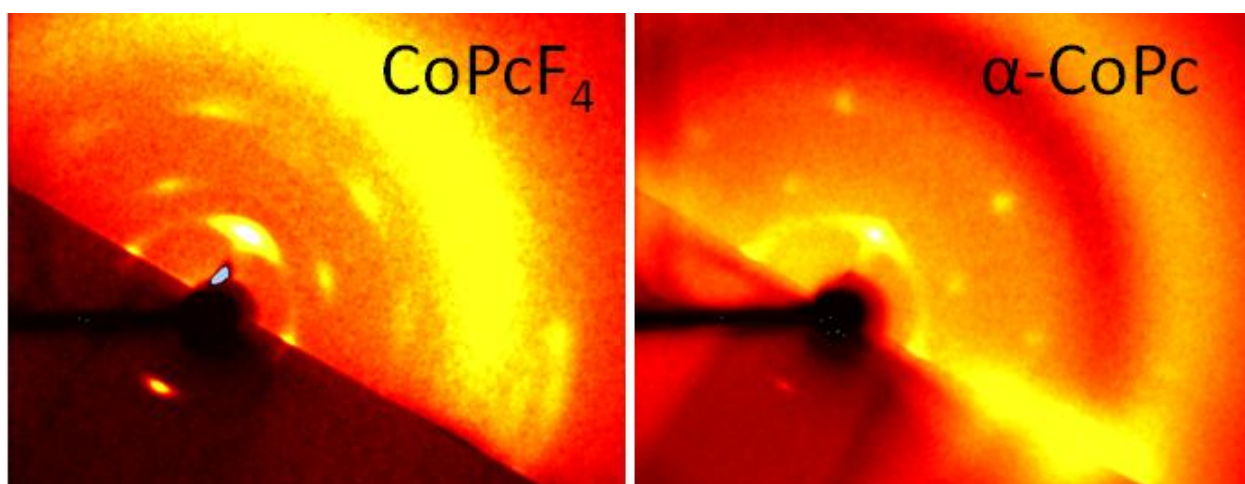


Рис. 40. 2D GIXD картины для  $\alpha$ -CoPc и CoPcF<sub>4</sub>.

Путем измерения соответствующих межплоскостных расстояний для наблюдаемых дифракционных пятен можно сделать вывод о том, что тонкие слои CoPc состоят из  $\alpha$ -фазы, а тонкие слои CoPcF<sub>4</sub> состоят из той же кристаллической фазы, что и поликристаллический порошок CoPcF<sub>4</sub>. Таким образом, можно сделать вывод о том, что фаза CoPcF<sub>4</sub> изоструктурна  $\alpha$ -CoPc. Поскольку ПЭЯ для  $\alpha$ -CoPc известны ( $a = 12.090(8)$ ,  $b = 3.754(2)$ ,  $c = 12.800(9)$  Å,  $\alpha = 88.96(6)$ ,  $\beta = 90.97(6)$ ,  $\gamma = 95.09^\circ(7)$ ,  $V = 578.48$  Å<sup>3</sup>,  $P-1$ ) [155], пикам на дифрактограмме CoPcF<sub>4</sub> можно приписать индексы по аналогии с индексами пиков на дифрактограмме  $\alpha$ -CoPc. Для этого на дифрактограмме CoPcF<sub>4</sub> определили позиции 19 наиболее интенсивных одиночных дифракционных пиков. Из них 11 дифракционным пикам удалось однозначно присвоить  $hkl$ -индексы по аналогии с соответствующими дифракционными пиками  $\alpha$ -CoPc. Это позволило рассчитать методом наименьших квадратов предварительные параметры элементарной ячейки. На основании предварительных результатов проведена индексация всех 19 дифракционных пиков с последующим уточнением ПЭЯ, что дало в итоге следующие значения:  $a = 12.41(5)$ ,  $b = 3.67(1)$ ,  $c = 13.35(6)$  Å,  $\alpha = 88.4(1)$ ;  $\beta = 89.00(8)$ ;  $\gamma = 96.0(1)^\circ$ ;  $V = 605(1)$  Å<sup>3</sup>,  $P-1$  [211, 212]. Позже для CoPcF<sub>4</sub> удалось вырастить монокристаллы, пригодные для определения кристаллической структуры. Полученные в процессе расшифровки кристаллической структуры ПЭЯ совпали с указанными выше значениями, что подтверждает правильность проведенного индицирования порошковой дифрактограммы CoPcF<sub>4</sub>, основываясь на предположении об изоструктурности CoPcF<sub>4</sub> и  $\alpha$ -CoPc. Таким образом, сопоставление 2D GIXD картин тонких слоев двух близких по составу фта-

лоцианинов позволило сделать вывод об их изоструктурности и помогло провести корректное индцирование порошковой дифрактограммы, в то время как стандартные методы индцирования не дали положительных результатов.

### 3.4.3 Анализ тонких слоев ZnPc, ZnPcF<sub>4</sub> и слоев смешанного состава ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub>

Аналогично CoPcF<sub>4</sub>, полученный поликристаллический порошок ZnPcF<sub>4</sub> состоял из смеси четырех региоизомеров из-за различных возможных комбинаций взаимного расположения замещающих атомов фтора. Попытки разделить изомеры ZnPcF<sub>4</sub> не предпринимались.

Рентгеновские дифрактограммы для поликристаллических порошков ZnPc и ZnPcF<sub>4</sub>, полученные в диапазоне от 2.5 до 40 ° 2θ, показаны на рис. 41. Порошковая дифрактограмма ZnPc полностью совпадает с рассчитанной на основе известных структурных данных β-ZnPc [108] (моноклинная P2<sub>1</sub>/a, a = 19.274(5), b = 4.88538(15), c = 14.553(4) Å, β = 120.48(2)°). Порошковая дифрактограмма ZnPcF<sub>4</sub> имеет однофазный состав и полностью совпадает с рассчитанной на основе описанной выше кристаллической структуры ZnPcF<sub>4</sub>.

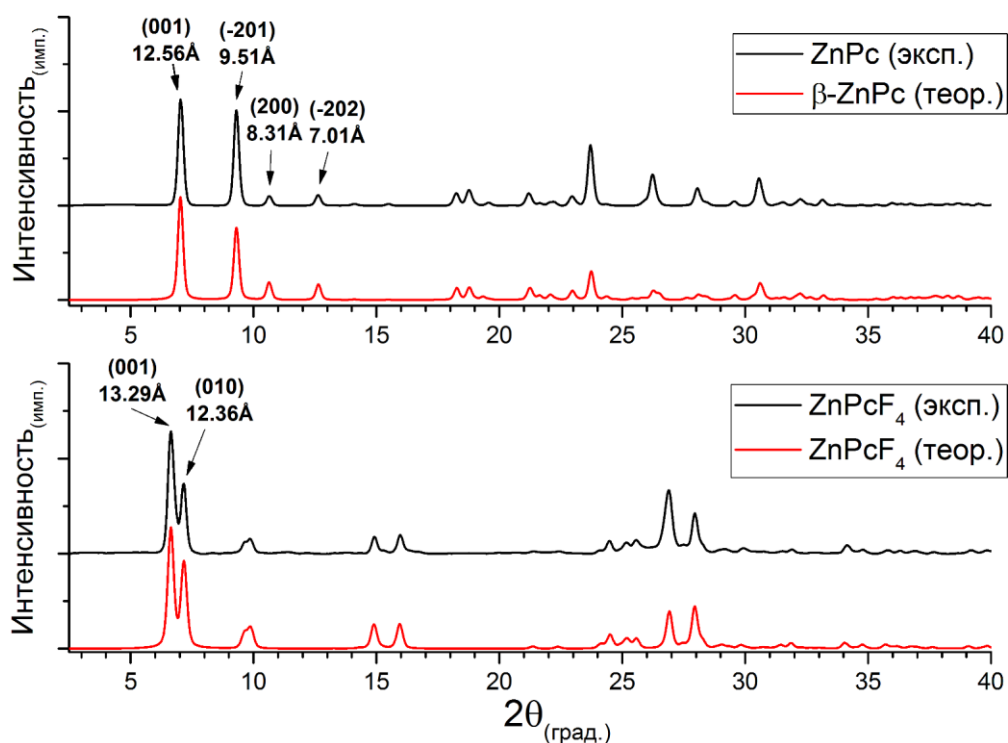
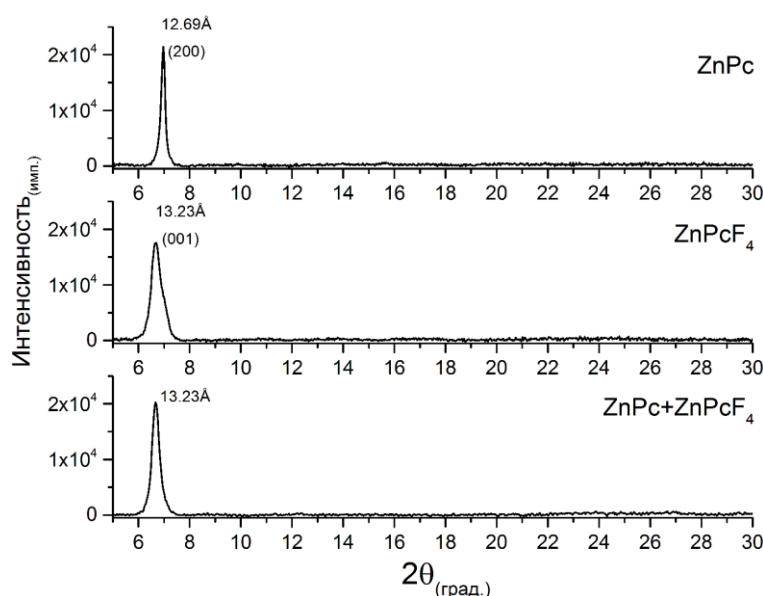


Рис. 41. Дифрактограммы поликристаллических порошков ZnPc и ZnPcF<sub>4</sub> (Shimadzu XRD-7000, CuKα-излучение, геометрия Брэгга-Брентано).

Тонкие пленки ZnPc и ZnPcF<sub>4</sub> были нанесены на тонкие стеклянные подложки методом термического осаждения в вакууме при температуре подложки ~60°C. Температура испарителя составляла 450°C, время нанесения - 1 час. Полученные тонкие слои ZnPc и ZnPcF<sub>4</sub> имели интенсивную синюю окраску и толщину порядка 60-80 нм. Тонкие слои смешанного состава (далее ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub>) были получены путем совместного испарения смеси порошков (1:1) ZnPc и ZnPcF<sub>4</sub> при тех же условиях. На рис. 42 показаны рентгенограммы тонких пленок в диапазоне от 5 до 30° 2θ.

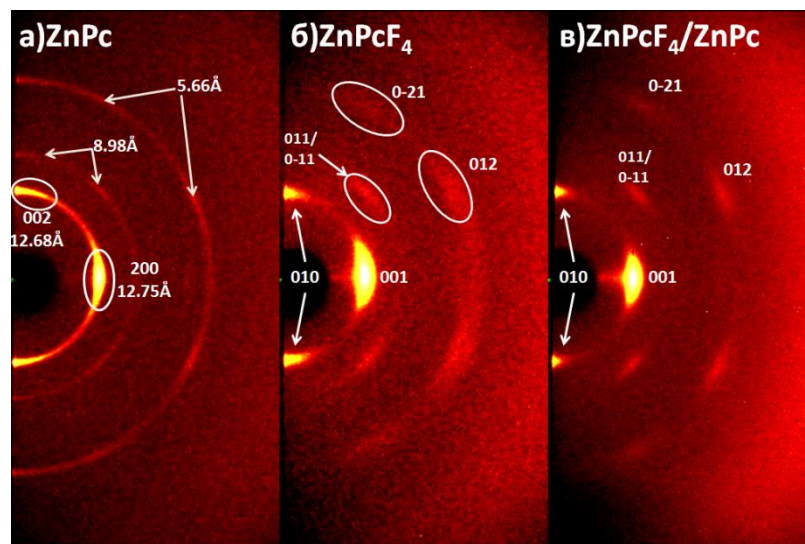


**Рис. 42.** Дифрактограммы тонких пленок ZnPc, ZnPcF<sub>4</sub> и ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub> (Shimadzu XRD-7000, CuKα-излучение, геометрия Брэгга-Брентано).

Все три дифрактограммы содержат один сильный дифракционный пик в диапазоне 2θ 6-7°, что характерно для большинства пленок МРс. Обычно это означает, что образцы имеют сильную преимущественную ориентацию относительно поверхности подложки. Для ZnPc измеренное межплоскостное расстояние (*d*) этого пика составляет 12.69 Å, что заметно отличается от положения (001) пика β-ZnPc (*d*<sub>001</sub> = 12.54 Å) [213]. Хотя его положение также плохо совпадает с известными положениями первых двух дифракционных пиков α-ZnPc с *d* = 13.0 и *d* = 12.3 Å [214], некоторые исследования показывают, что параметры элементарной ячейки α-ZnPc могут значительно варьироваться в зависимости от температуры подложки в процессе осаждения пленок [217, 218]. В литературе нет информации о кристаллической структуре α-ZnPc, однако авторы работ [219, 220] приписывают ей моноклин-

ную сингонию, пространственную группу  $C2/c$  и параметры элементарной ячейки  $a = 25.9$ ,  $b = 3.8$ ,  $c = 23.9$  Å и  $\beta = 90.5^\circ$ , опираясь на ПЭЯ для  $\alpha$ -CuPc. На основе этих данных наблюдаемому пику на дифракционной картине тонкой пленки ZnPc можно присвоить индекс (200). Дифракционный пик на дифрактограмме тонких слоев ZnPcF<sub>4</sub> (рис. 42) имеет максимум с  $d = 13.23$  Å, при этом он заметно шире по сравнению с пиком на дифрактограмме ZnPc и имеет небольшую асимметрию с правой стороны. Так как на дифрактограмме порошка ZnPcF<sub>4</sub> первые два пика с  $d_{001} = 13.28$  и  $d_{010} = 12.36$  Å расположены относительно близко друг к другу, можно предположить, что тонкие пленки ZnPcF<sub>4</sub> состоят из той же кристаллической фазы, что и поликристаллический порошок, а единственный наблюдаемый пик фактически является дублетом пиков (001) и (010). Дифрактограмма тонких слоев, полученных соосаждением ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub>, также имеет один дифракционный пик, что указывает на то, что эта пленка содержит только одну кристаллическую фазу. Измеренное межплоскостное расстояние этого пика идеально согласуется с  $d_{001}$  на дифрактограмме тонких слоев ZnPcF<sub>4</sub>. Стоит отметить, что это значение значительно отличается от 12.77 Å, которое сообщил в своей работе Schwarze et al. [150] для своего образца пленки ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub>. Несмотря на то, что положения дифракционных пиков на дифрактограммах тонких слоев ZnPcF<sub>4</sub> и ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub> совпадают, было бы неосмотрительным делать какие-либо выводы о фазовом составе тонких слоев смешанного состава, опираясь на положение одного дифракционного пика.

Для получения более надежных и информативных дифракционных данных все три образца тонких слоев были изучены с использованием геометрии 2D GIXD. Полученные 2D дифракционные изображения показаны на рис. 43. Все три образца демонстрируют наличие локализованных дифракционных пятен, а не равномерные дифракционные дуги, что подтверждает наше предположение о предпочтительной ориентации образцов. На дифракционной картине тонких слоев ZnPc (рис. 43а) первое дифракционное кольцо содержит два локализованных максимума: один в центре с  $d_{200} = 12.75$  Å и другой развернутый практически на  $90^\circ$  с  $d_{002} = 12.68$  Å. Наличие этих двух максимумов доказывает, что пленка ZnPc состоит из кристаллической фазы, отличной от  $\beta$ -ZnPc, поскольку (001) пик  $\beta$ -ZnPc имеет только одну эквивалентную Фриделевскую пару (001)/(00-1) и, следовательно, должен был бы выглядеть как одно дифракционное пятно на двумерной дифракционной картине.



**Рис. 43.** 2D GIXD каритны (расстояние от образца до детектора 80 мм,  $\text{CuK}\alpha$ , угол падения первичного пучка  $0,3^\circ$ ) для тонких слоев  $\text{ZnPc}$ (a),  $\text{ZnPcF}_4$ (b) и  $\text{ZnPc/ZnPcF}_4$ (c).

Другие дифракционные дуги на дифракционной картине  $\text{ZnPc}$  имеют несколько локальных максимумов, однако все максимумы в пределах одного кольца имеют одинаковые (или неразлично близкие) межплоскостные расстояния. Это легко объясняется тем фактом, что ПЭЯ  $\alpha$ -фазы  $\text{ZnPc}$  довольно близки к тетрагональной сингонии, и, следовательно, межплоскостные расстояния для пар дифракционных пятен с индексами типа 101/-101 или 102/201 должны быть очень близки. Все измеренные  $d$  с присвоенными индексами  $hkl$  перечислены в табл. 4, в сравнении с  $\beta$ - $\text{ZnPc}$  и  $\alpha$ - $\text{ZnPc}$  [213, 214].

Т а б л и ц а 4.

**Измеренные межплоскостные расстояния ( $d$ ) для образца тонких слоев  $\text{ZnPc}$  по сравнению с поликристаллическими образцами и литературными данными.**

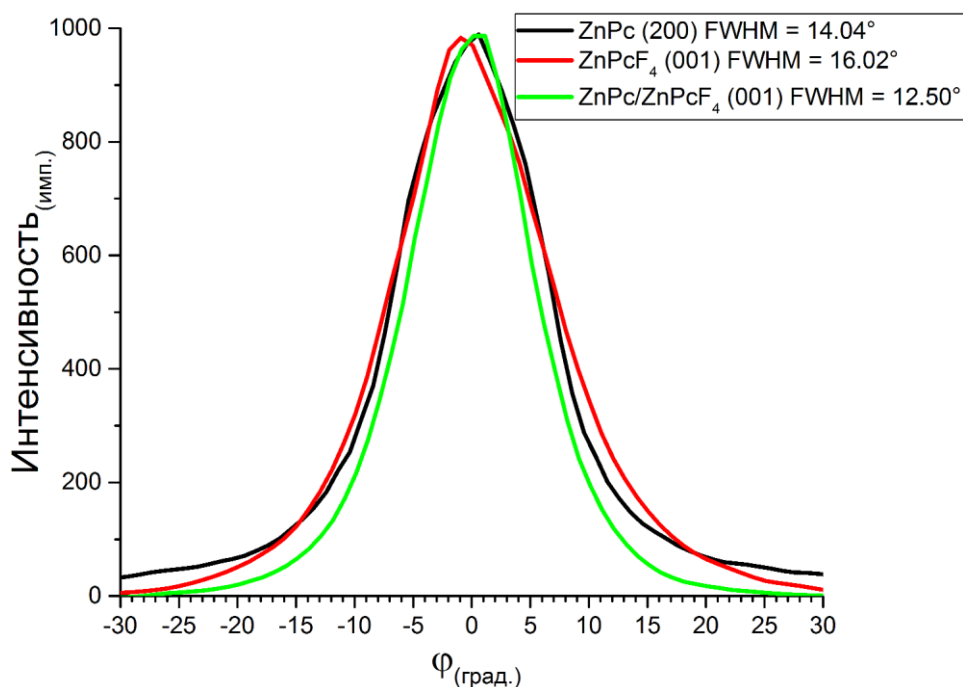
$\text{ZnPc}$ токие слои, $d$ (Å)	$\text{ZnPc}$ поликрисст., $d$ (Å)	$\beta$ - $\text{ZnPc}$ , $d$ (Å)	$\alpha$ - $\text{ZnPc}$ , $d$ (Å)
12.75	12.56	12.54	13.0
12.68	9.51	9.48	12.3
8.98	8.31	8.31	10.1
6.33	7.01	6.99	9.54
5.66	6.28	6.27	8.90
	5.72	5.72	5.70

Образец  $\text{ZnPcF}_4$  (рис. 43б) демонстрирует более локализованные, хотя и размытые дифракционные пятна, что означает, что тонкие слои  $\text{ZnPcF}_4$  имеет более выраженную предпочтительную ориентацию (в этом случае вдоль плоскости (001)) и одновременно более низкую степень кристалличности по сравнению с тонкими



слоями ZnPc. Положения всех наблюдаемых дифракционных пятен соответствуют данным для кристаллической структуры ZnPcF<sub>4</sub>. Дифракционная картина тонких слоев ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub> (рис. 43в) выглядит почти так же, как и для ZnPcF<sub>4</sub>, но с более четкими дифракционными пятнами. Угловые положения пятен по 2θ и по φ совпадают с положениями пятен для ZnPcF<sub>4</sub>, что означает, что кристаллическая структура смешанных слоев ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub> очень близка или идентична структуре ZnPcF<sub>4</sub>. Основываясь на этом выводе всем видимым дифракционным пятнам ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub> можно присвоить индексы hkl по аналогии с ZnPcF<sub>4</sub>.

На рис. 44 показано сравнение азимутальных профилей дифракционных пятен с индексами (200) для ZnPc и (001) для ZnPcF<sub>4</sub> и ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub> в диапазоне угла φ от -30 до 30°. Так как все три пленки имеют предпочтительную ориентацию вдоль выбранных кристаллографических плоскостей, азимутальный профиль соответствующего дифракционного пятна является распределением кристаллитов по углу наклона относительно поверхности подложки.

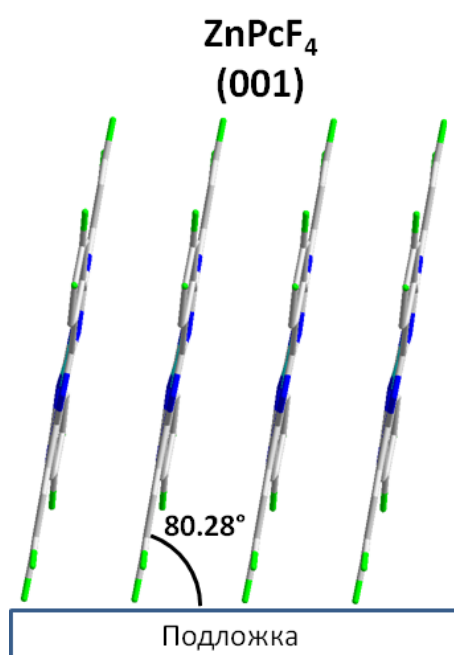


**Рис. 44.** Азимутальные профили пика (200) для ZnPc и пиков (001) для ZnPcF<sub>4</sub> и ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub>.

Все три азимутальных профиля были описаны при помощи функции Войта, что дало значения FWHM 14.04°, 16.02° и 12.50° для тонких слоев ZnPc, ZnPcF<sub>4</sub> и ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub> соответственно. Это означает, что образец ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub> является наиболее ориентированным из трех исследованных образцов. Следует отметить, что в случае тонких слоев ZnPc профиль пика (200) не достигает нулевой интенсивности

при  $\varphi = \pm 30^\circ$  (рис. 44). Этот факт указывает на то, что пленка ZnPc содержит значительную долю полностью разупорядоченных кристаллитов.

Так как для ZnPcF<sub>4</sub> известны кристаллическая структура и направление преимущественной ориентации, можно рассчитать угол между поверхностью подложки и молекулами фталоцианина (рис. 45). Угол наклона равен  $80.3^\circ$  с отклонением  $\pm 16.0^\circ$ , рассчитанным по азимутальному профилю (рис. 44). Такой же угол наклона наблюдается и в случае тонких слоев ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub>, но с меньшим ( $\pm 12.5^\circ$ ) отклонением от среднего значения. Для сравнения, угол наклона молекул для гипотетического образца тонких слоев  $\beta$ -ZnPc ориентированного вдоль направления (001) составил бы  $76.3^\circ$ .



**Рис. 45.** Схема ориентации молекул ZnPcF<sub>4</sub> относительно поверхности подложки.

Таким образом, с помощью съемки в геометрии 2D GIXD удалось показать, что тонкие слои смешанного состава ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub> имеют кристаллическую структуру, аналогичную ZnPcF<sub>4</sub>. При этом добавление ZnPc увеличивает степень кристалличности тонких слоев и делает их более ориентированными по сравнению с ZnPcF<sub>4</sub>. Эти выводы можно сделать благодаря дополнительной информации, полученной от двумерных дифракционных картин, в то время как дифрактограммы этих же образцов, полученные в геометрии Брэгга-Брентано содержат только один дифракционный пик и являются малоинформативными.



### 3.4.4 Индицирование порошковой дифрактограммы PdPcF<sub>4</sub>

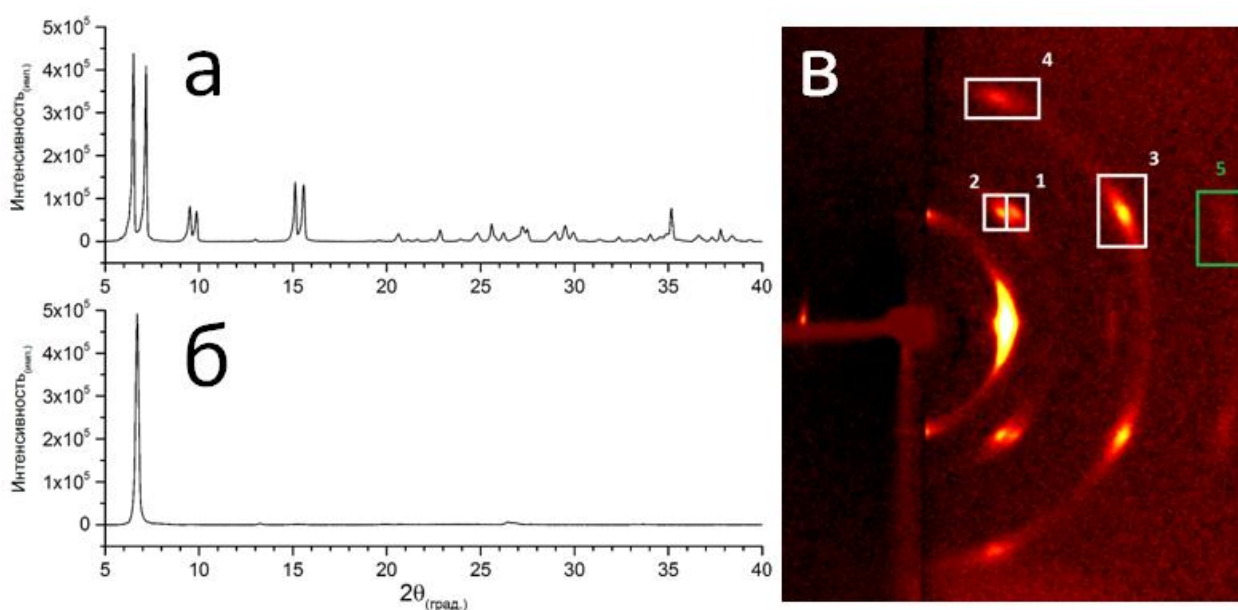
#### с использованием данных 2D GIXD

Тонкие слои PdPcF<sub>4</sub> наносили методом термического осаждения в вакууме, температура испарителя составляла 450°C. В качестве подложек использовали стеклянные пластинки толщиной 0.1 мм. Толщина полученных слоев составляла не более 100 нм.

Дифрактограммы поликристаллического образца и тонких слоев PdPcF<sub>4</sub> приведены на рис. 46а и рис. 46б соотв. Положения первых линий ( $2\theta = 6.51^\circ$ ) на обеих дифрактограммах совпадают, причем на дифрактограмме тонких слоев можно проследить 5 порядков этого отражения. В результате обработки дифрактограммы PdPcF<sub>4</sub> средствами программы Origin9 удалось определить положения максимумов 44 дифракционных пиков в интервале углов 6-40°. Попытки индицирования по первым 20 пикам при помощи программы Dicvol06 дали большое (>30) количество вариантов ПЭЯ с вполне приемлемыми критериями качества. В такой ситуации невозможно однозначно сделать выбор в пользу того или иного варианта. В табл. 5 приведены три варианта индицирования с наиболее высоким критерием качества, для всех критерии качества рассчитаны по первым 24 рефлексам. Кристаллохимические соображения о возможном объеме молекулы PdPcF<sub>4</sub> (правило о 18 Å<sup>3</sup> объема ячейки на каждый атом кроме водорода) дают значение 810 Å<sup>3</sup>, которое лучше согласуется с объемом элементарной ячейки варианта №3.

Дополнительные данные о ПЭЯ PdPcF<sub>4</sub> можно получить при помощи анализа взаимного расположения дифракционных пятен на 2D GIXD дифракционной картине тонких слоев PdPcF<sub>4</sub>, поскольку образец тонких слоев состоит из той же кристаллической фазы, что и поликристаллический порошок. Дифракционная картина слоя PdPcF<sub>4</sub> на стеклянной подложке, полученная в геометрии 2D GIXD, показана на рис. 46в. Она была получена в следующих условиях: угол падения первичного пучка  $\varphi = 1^\circ$ ,  $L = 80$  мм, диаметр коллиматора – 0.6 мм, время накопления – 1 час. После обработки 2D GIXD дифракционной картины удалось определить значения углов  $\varphi$  для четырех дифракционных пятен,  $\varphi_1$ - $\varphi_4$ . Их номера соответствуют номерам выделенных областей на рис. 46в. Дифракционное пятно в выделенной области под номером 5 различимо, но обладает слишком малой интенсивностью для достоверного определения его положения. Путем сопоставления экспериментально оп-

ределенных межплоскостных углов с рассчитанными теоретическими значениями для всех трех вариантов, вариант индексирования №3 можно точно отвергнуть.



**Рис. 46.** Дифрактограммы PdPcF<sub>4</sub> (Shimadzu-7000, CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, схема Брэгга-Брентано): поликристаллический образец (а); слой на стеклянной подложке (б); 2D GIXD дифракционная картина слоя PdPcF<sub>4</sub> (в). Белыми прямоугольниками выделены 4 пятна, для которых удалось измерить углы  $\sigma$ . Зеленым прямоугольником выделено пятно, различимое, но слишком размытое для точного измерения

Т а б л и ц а 5.

#### Сравнение вариантов индексирования дифрактограммы PdPcF<sub>4</sub>

Характеристика	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Монокристалл
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
$a$ , Å	12.39(4)	12.329(3)	13,61	12.388
$b$ , Å	3.74(2)	3.610(3)	5,42	3.7182
$c$ , Å	13.68(5)	13.605(4)	13,70	13.655
$\alpha$ , °	84.14(1)	90	64.31	84.21
$\beta$ , °	87.325(6)	92.147(5)	92.42	87.85
$\gamma$ , °	84.603(6)	90	91.13	84.901
$V$ , Å <sup>3</sup>	630	605	910	623
$F_{24}$ ( $n_{\text{возм}}$ )	54,8 (34)	74,1 (29)	95,6 (56)	
$ \Delta 2\theta _{24}$ , °	0.013	0.011	0.0044	
$\varphi_1$ , °	46.49 <sub>эксп</sub>	46.63(-101)	46.64(101)	41.25(101)
$\varphi_2$ , °	48.87 <sub>эксп</sub>	48.99(101)	49.00(-101)	43.18(-101)
$\varphi_3$ , °	28.41 <sub>эксп</sub>	28.37(-102)	28.38(102)	24.76(-102)
$\varphi_4$ , °	67.52 <sub>эксп</sub>	67.41(201)	67.42(-201)	62.79(-201)

Как видно из табл. 5, значения углов  $\varphi$  в вариантах №1 и №2 хорошо согласуются с экспериментальными данными (отклонение не превышает 0.15°). Для обоих вариантов рассчитанные значения межплоскостных углов практически иден-

тичны. Это показывает, что даже при увеличении точности определения углов  $\varphi$ , четырех значений было бы недостаточно для однозначного выбора. В такой ситуации можно воспользоваться аналогией с  $\alpha$ -CoPc и CoPcF<sub>4</sub>. Объем триклинной элементарной ячейки CoPcF<sub>4</sub> (605 Å<sup>3</sup>) на 27 Å<sup>3</sup> больше, чем у  $\alpha$ -CoPc (578 Å<sup>3</sup>). Считая, что между элементарными ячейками  $\alpha$ -PdPc и PdPcF<sub>4</sub> имеется такая же связь, можно ожидать, что элементарная ячейка PdPcF<sub>4</sub> должна быть триклинной и иметь объем ~619 Å<sup>3</sup>. Объем элементарной ячейки  $\alpha$ -PdPc 592 Å<sup>3</sup>, т.е. меньше на 27 Å<sup>3</sup>. Таким образом, предпочтительнее выглядит вариант индицирования №1. Впоследствии удалось вырастить монокристалл PdPcF<sub>4</sub> с размерами, достаточными для определения кристаллической структуры. Полученные при сборе данных ПЭЯ хорошо совпали с выбранным вариантом индицирования. Таким образом, использование съемки в геометрии 2D GIXD позволило выбрать правильный вариант индицирования порошковой дифрактограммы PdPcF<sub>4</sub>, несмотря на то, что он обладал не самым высоким показателем качества индицирования [215]. Вместе с этим, такой подход имеет свои ограничения, поскольку для достаточно близких друг к другу вариантов №1 и №2 расхождение между теоретически рассчитанными и экспериментально измеренными значениями углов  $\varphi$  оказалось практически идентичным.

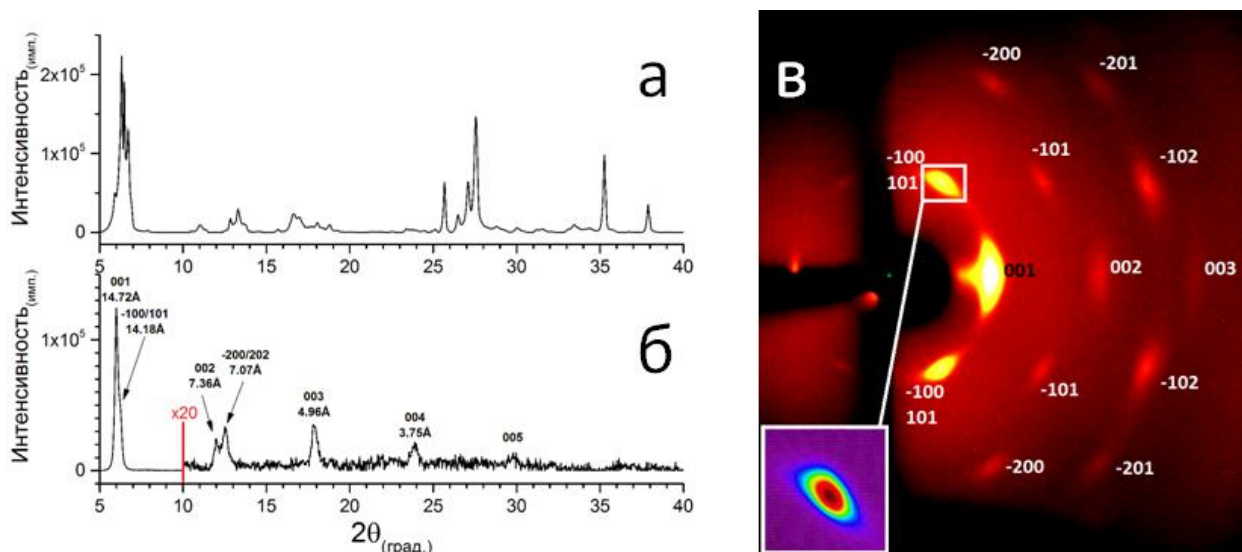
### ***3.4.5 Определение ПЭЯ кристаллической фазы по данным 2D GIXD на примере PdPcF<sub>16</sub>***

Тонкие слои PdPcF<sub>16</sub> наносили методом термического осаждения в вакууме, температура испарителя составляла 460°C. В качестве подложек использовали стеклянные пластинки толщиной 0.1 мм. Толщина полученных слоев составляла не более 100 нм.

На рис. 47а,б представлены экспериментальные дифрактограммы поликристаллов и тонких слоев PdPcF<sub>16</sub>. Обе дифрактограммы получены по схеме Брэгга-Брентано в диапазоне 5-40° 2 $\theta$ . Выраженный сложный мультиплет в области 5-7° 2 $\theta$  на дифрактограмме поликристаллического образца свидетельствует о сложном фазовом составе: продукт содержит как минимум две кристаллические фазы со сравнимыми ПЭЯ. Индицирование в такой ситуации, очевидно, не возможно. Вместе с тем, дифрактограмма тонких слоев PdPcF<sub>16</sub> имеет вид, характерный для однофазного ориентированного образца. Сопоставление дифрактограммы

тонких слоев  $\text{PdPcF}_{16}$  с расчетной дифрактограммой  $\beta\text{-PdPcF}_{16}$  позволяет сделать вывод о том, что тонкие слои состоят из кристаллической фазы, отличной от  $\beta\text{-PdPcF}_{16}$ .

Для оценки ПЭЯ тонких слоев  $\text{PdPcF}_{16}$  была использована 2D дифракционная картина (см. рис. 47в), полученная при угле падения первичного пучка  $0.3^\circ$  и  $L = 80$  мм. В данном случае был использован коллиматор диаметром 0.25 мм, что позволило повысить разрешение дифракционной картины, но вместе с этим увеличило время съемки до 15 часов.



**Рис. 47.** Дифрактограммы образцов  $\text{PdPcF}_{16}$ : исходный образец (а); тонкий слой на стеклянной подложке (область от  $10^\circ$  до  $40^\circ$   $2\theta$  приведена с 20-кратным увеличением) (б); 2D GIXD картина (в). Искаженная форма дифракционного пятна на врезке вызвана наложением пятен от плоскостей (101) и (-100).

Приписывая рефлексам с наибольшими значениями  $d$  индексы (100) и (001) на 2D GIXD картине, было проведено индицирование всех обнаруженных рефлексов. Как можно видеть на вставке в рис. 47в, отражения (-100) и (101) сливаются, поэтому в процессе оценки ПЭЯ их не использовали. Далее, вместо определенных по 2D дифракционной картине межплоскостных расстояний использовались межплоскостные расстояния, рассчитанные по дифрактограмме, полученной в схеме Брэгга-Брентано (они даны табл. 6 в скобках), поскольку они обладают большей точностью. Используя 9 независимых экспериментальных параметров (выделено жирным) - 5 межплоскостных расстояний и 4 угла  $\varphi$  - были оценены 5 из 6 ПЭЯ:  $a \approx 15.4$ ,  $c \approx 16.4$ ,  $\alpha \approx 87$ ,  $\beta \approx 63$ ,  $\gamma \approx 88^\circ$ . Оценка параметра  $b$  не представляется возможной, поскольку все рассматриваемые дифракционные рефлексы имеют индек-

сы вида  $h0l$ , т.е. не несут никакой информации о параметре  $b$ . Для проверки в последних двух столбцах табл. 6 даны вычисленные значения углов  $\varphi$  и  $2\theta$ .

Т а б л и ц а 6.

**Рентгенографические характеристики PdPcF<sub>16</sub> по данным 2D GIXD**

$2\theta_{\text{эксп}}, ^\circ$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$hkl$	$\varphi_{\text{эксп}}, ^\circ$	$\varphi_{\text{выч}}, ^\circ$	$2\theta_{\text{выч}}, ^\circ$
5.96	14.83 (14.72)*	001	0	0	6.13
11.90	7.44(7.37)*	002	0	0	12.13
17.90	4.96(4.96)*	003	0	0	18.47
6.29	14.05(14.18)*	-100/101	62.6	63.06/61.37	6.44/6.54
12.92	6.85	-200	62.3	63.06	12.90
10.72	8.25	-101	32.2	32.62	10.66
16.09	5.51	-102	19.6	20.91	16.13
16.57	5.35	-201	42.2	44.01	16.58

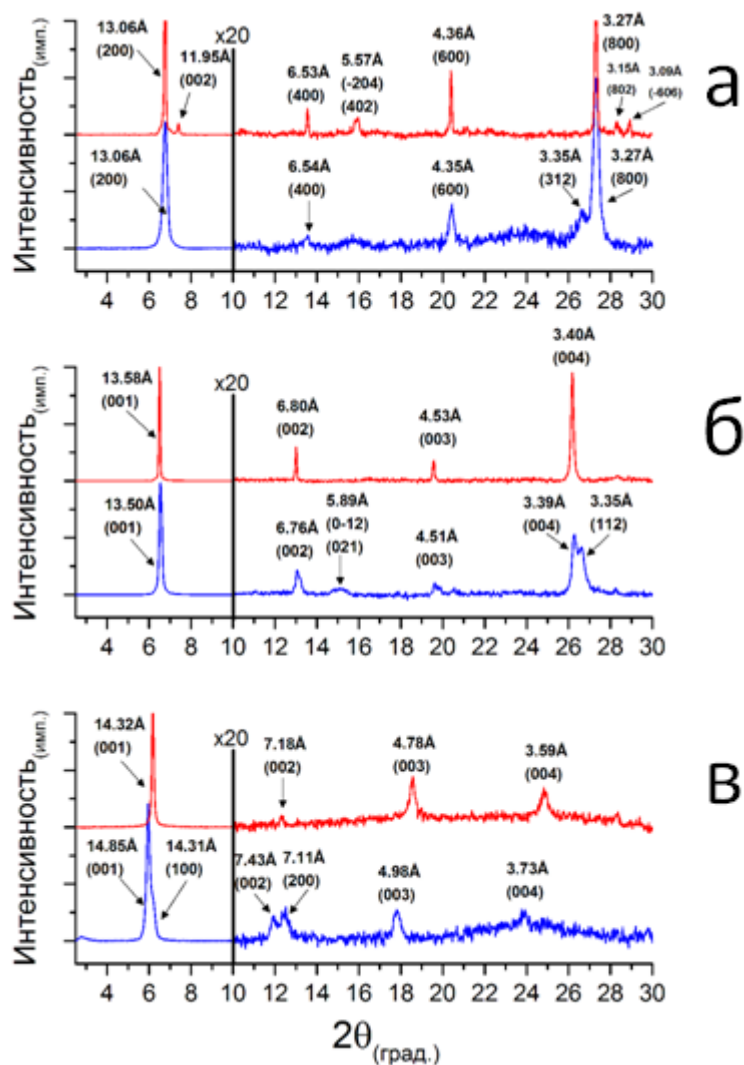
\* в скобках даны значения, полученные в схеме Брэгга-Брентано

Таким образом, благодаря совместному использованию рентгенографических данных, полученных в геометрии Брэгга-Брентано, и 2D GIXD, удалось провести оценку 5 из 6 ПЭЯ тонких ориентированных слоев PdPcF<sub>16</sub> без использования данных порошковой дифракции или данных о кристаллической структуре [215].

**3.4.6 Сравнение морфологии тонких слоев PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub>, полученных при разных условиях**

Тонкие слои PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> наносили на стеклянные подложки двумя способами. Первый способ - термическое осаждение в вакууме на «холодные» подложки (температура подложек не превышала 50°C), второй способ - осаждение на «горячие» подложки (температура подложек составляла 200°C) внутри стеклянной ампулы с поликристаллическим порошком. Время напыления на «холодные» подложки составляло 60 минут, на «горячие» - 5 минут. Толщина полученных образцов составляла примерно 100 нм. Для обоих методов напыления температура испарителя была одинаковой и составляла 450°C для PdPc и PdPcF<sub>4</sub> и 460°C для PdPcF<sub>16</sub>.

На рис. 48а-в показаны рентгенограммы тонких слоев PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> соответственно, нанесенных на «холодные» и «горячие» подложки, полученные в диапазоне  $2\theta$  от 2.5 до 30°.



**Рис. 48.** Рентгенограммы тонких слоев PdPc (а), PdPcF<sub>4</sub> (б) и PdPcF<sub>16</sub> (в), нанесенных на «холодные» (нижние графики) и «горячие» (верхние графики) подложки. Дифрактограммы для образцов на «горячих» подложках смещены по оси Y вверх для удобства отображения на рисунке.

Дифрактограммы всех тонких слоев содержат один сильный дифракционный пик в диапазоне 6-7° 2θ и несколько слабоинтенсивных пиков ( $I/I_{max} < 5\%$ ). Это, вместе с тем фактом, что большинство наблюдаемых дифракционных пиков имеют кратные межплоскостные расстояния (т. е.  $d = n, n/2, n/3, n/4$  и т.д.) указывает на то, что все шесть образцов имеют ярко выраженную преимущественную ориентацию. Фазовый состав тонких слоев можно определить, сравнивая межплоскостные расстояния наблюдаемых дифракционных пиков со значениями, рассчитанными по данным кристаллической структуры. Пленки PdPc, нанесенные на холодные и горячие подложки, состоят из α-фазы с преимущественной ориентацией вдоль плоскости (200). Однако дифракционная картина образца, осажденного на горячую подложку, также содержит пик (002), который указывает либо на снижение степе-

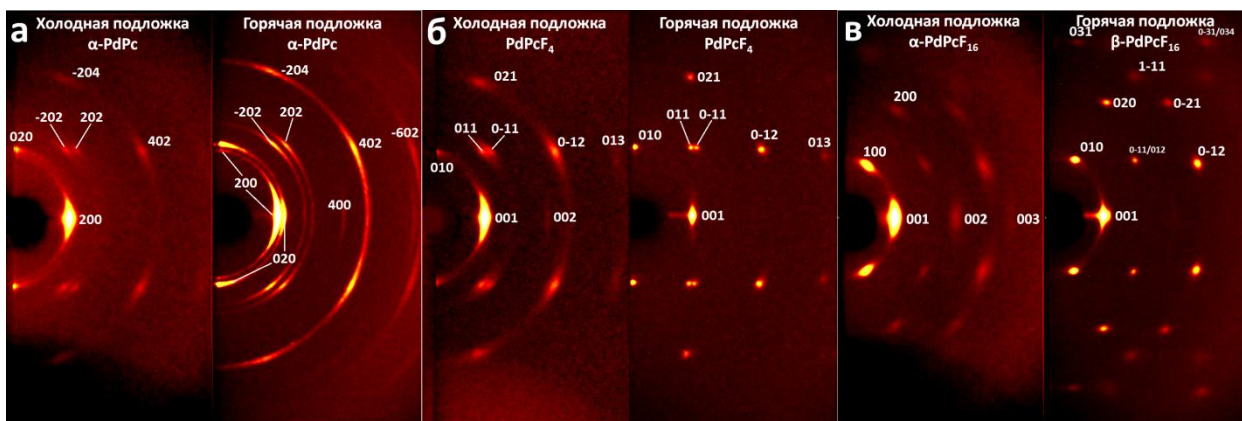
ни упорядочения, либо на появление второй преимущественной ориентации вдоль плоскости (002). Все дифракционные пики на дифрактограмме тонких слоев, осажденных на «горячую» подложку имеют заметно меньшие значения FWHM по сравнению с осаждением на холодную подложку ( $0.25^\circ$  против  $0.08^\circ$ ), что, по-видимому, связано с увеличением размера отдельных кристаллитов на поверхности подложки.

Тонкие слои PdPcF<sub>4</sub>, осажденные на холодные и горячие подложки, растут в той же кристаллической фазе, что и поликристаллический порошок PdPcF<sub>4</sub>. Оба образца имеют преимущественную ориентацию вдоль плоскости (001), однако дифрактограмма тонких слоев, нанесенных на «горячую» подложку, состоит только из дифракционных пиков с индексами вида (001) с гораздо меньшим FWHM и гораздо более высокой интенсивностью по сравнению с дифрактограммой образца, осажденного на «холодную» подложку, что указывает на то, что тонкие слои PdPcF<sub>4</sub> на «горячей» подложке имеет более высокую степень преимущественной ориентации.

Для образцов тонких слоев PdPcF<sub>16</sub>, с другой стороны, дифрактограммы значительно различаются. В то время как тонкие слои нанесенные на «горячую» подложку состоят из β-фазы идеально ориентированной вдоль плоскости (001), тонкие слои нанесенные на «холодную» подложку, состоят из α-фазы с неизвестной кристаллической структурой и ПЭЯ, которые удалось оценить только частично. Пользуясь оценкой ПЭЯ α-PdPcF<sub>16</sub>, приведенной в предыдущем разделе, индексы (001) и (100) были приписаны к первым двум дифракционным пикам на дифрактограмме тонких слоев PdPcF<sub>16</sub>, осажденных на «холодную» подложку. Так как четыре оставшихся дифракционных пика имеют межплоскостные расстояния, являющиеся натуральными дробями первых двух, им были присвоены соответствующие индексы (002, 003, 004 и 200).

Для того чтобы получить более детальную информацию о структуре тонких слоев, все шесть образцов были исследованы в геометрии 2D GIXD (рис. 49). Во всех случаях положение  $2\theta$  детектора было равно 0, а расстояние между образцом и детектором составляло 80 мм. Поскольку левые половины каждого 2D-изображения были затенены материалом подложки, показаны только правые половины дифракционных картин.





**Рис. 49.** 2D GIXD картины для тонких слоев PdPc (а), PdPcF<sub>4</sub> (б) и PdPcF<sub>16</sub> (в), нанесенных на холодные и горячие подложки.

Внешний вид дифракционных картин подтверждает сделанные ранее предположения о фазовом составе и преимущественной ориентации каждого из образцов. Используя имеющиеся структурные данные, соответствующие индексы Миллера были приписаны ко всем наблюдаемым дифракционным пятнам.

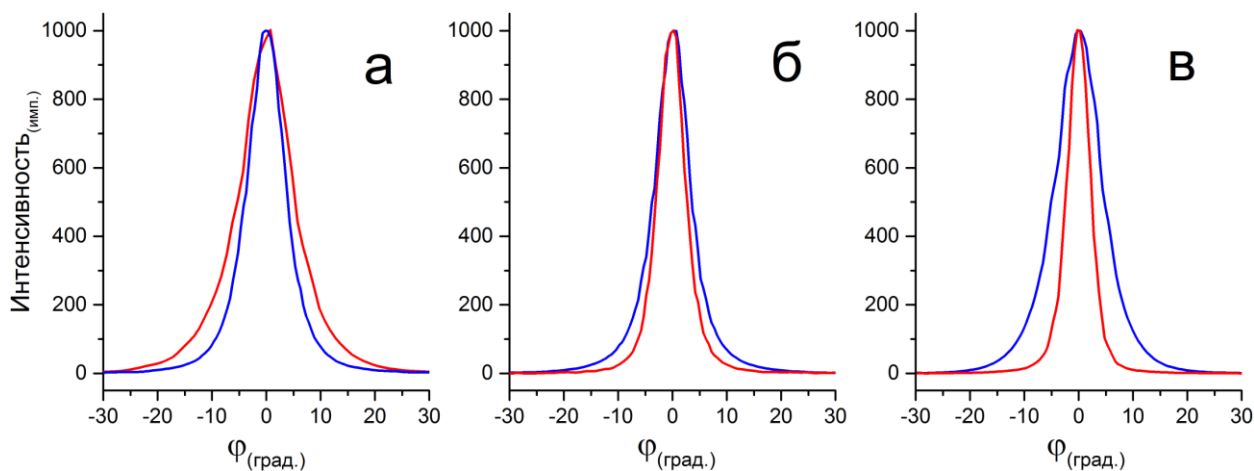
Дифракционная картина тонких слоев PdPc, нанесенных на «горячую» подложку, содержит в середине пики (200) и (002). Это говорит о том, что появление пика (002) на дифрактограмме тонких слоев PdPc на рис. 48а вызвано наличием двух конкурирующих преимущественных ориентаций, а не просто понижением степени ориентированности образца. Значительное уменьшение размера дифракционных пятен в образцах PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> на «горячих» подложках указывает на практически идеальную преимущественную ориентацию в этих образцах. Стоит отметить, что внешний вид дифракционной картины для тонких слоев PdPcF<sub>16</sub>, нанесенных на «холодную» подложку визуально схож с дифракционной картиной, полученной от образца, нанесенного на горячую подложку, что указывает на то, что параметры элементарной ячейки α- и β-фаз PdPcF<sub>16</sub> должны быть близки друг к другу.

Так как для α-PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и β-PdPcF<sub>16</sub> известны кристаллические структуры и направления преимущественной ориентации, можно рассчитать угол между поверхностью подложки и молекулами фталоцианина. Угол наклона молекул α-PdPc составляет 86.8° в тонких слоях, нанесенных на «холодную» подложку, и два угла наклона (86.8° и 65.5°) наблюдаются в случае тонких слоев α-PdPc, нанесенных на горячую подложку из-за наличия двух конкурирующих направлений преимущественной ориентации. Угол наклона молекул PdPcF<sub>4</sub> составляет 89.5° для обоих об-



разцов. Угол наклона молекул  $\text{PdPcF}_{16}$  составляет  $75.90/75.01^\circ$  для тонких слоев, нанесенных на «горячие» подложки, поскольку элементарная ячейка  $\beta\text{-PdPcF}_{16}$  содержит две независимые молекулы, которые не совсем точно параллельны друг другу.

Дополнительная информация о степени ориентации пленок может быть получена путем измерения азимутальных профилей дифракционных пятен на 2D GIXD картинах и затем измерения их FWHM, поскольку азимутальный профиль дифракционного пятна фактически показывает распределение угла наклона соответствующей грани кристаллитов относительно поверхности подложки. Для этого на дифракционной картине каждого из образцов были выбраны наиболее интенсивные дифракционные пятна (200 для образцов PdPc, 001 для PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub>), а их азимутальные профили были проинтегрированы в диапазоне  $\pm 0.3^\circ$  от положения их максимума по  $2\theta$  (поскольку все выбранные дифракционные пятна имеют  $\text{FWHM} \approx 0.3^\circ$  по  $2\theta$ , полоса шириной  $0.6^\circ$  будет содержать большую часть дифракционного пика). На рис. 50 показаны азимутальные профили для тонких слоев, нанесенных на «холодные» (синие графики) и «горячие» (красные графики) подложки.



**Рис. 50.** Азимутальные профили для наиболее интенсивных пиков на на 2D GIXD картинах PdPc (а), PdPcF<sub>4</sub> (б) и PdPcF<sub>16</sub> (в).

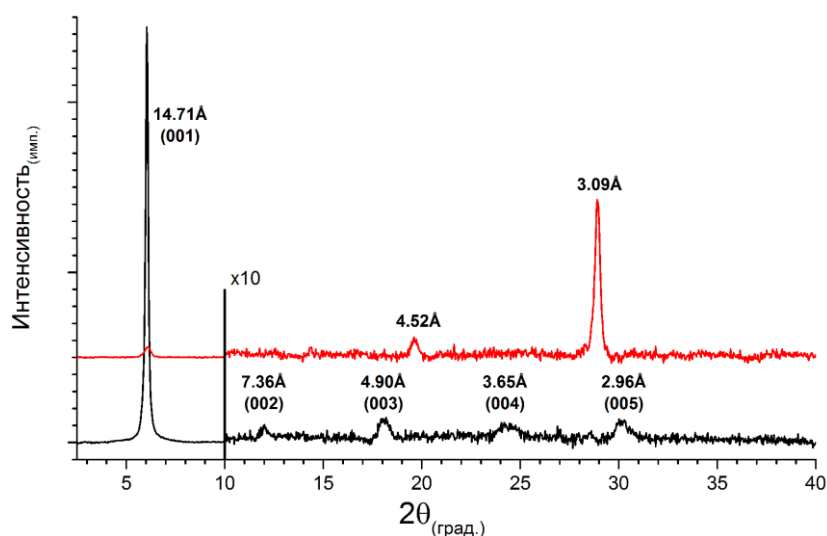
Можно ясно видеть, что тонкие слои PdPc, нанесенные на «горячие» подложки, менее ориентированы ( $\text{FWHM} = 8.09^\circ$  для «холодной» подложки и  $11.20^\circ$  для «горячей» подложки), в то время как тонкие слои PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> значительно увеличивают степень упорядоченности ( $\text{FWHM}$  уменьшается с  $7.41^\circ$  до  $5.78^\circ$  для PdPcF<sub>4</sub> и с  $10.04^\circ$  до  $4.93^\circ$  для PdPcF<sub>16</sub>). Также стоит учитывать, что сам дифракто-

метр добавляет значительную ошибку к этим значениям, поскольку дифракционные пятна даже от монокристаллов хорошего качества могут варьироваться по размеру и обычно имеют FWHM их профилей в диапазоне 1-2°.

Таким образом, использование съемки в геометрии 2D GIXD позволило определить наличие второго конкурирующего направления преимущественной ориентации в тонких слоях PdPc, а также позволило численно оценить степень упорядоченности тонких слоев и визуально продемонстрировать результаты влияния температуры подложки в процессе напыления на структуру тонких слоев фталоцианинов палладия [200, 216].

### 3.4.7 Наблюдение *in situ* за процессом фазового превращения в тонких слоях VOPcF<sub>16</sub>

Пленки VOPcF<sub>16</sub> наносили методом термического осаждения в вакууме на тонкие стеклянные подложки. Температура испарителя составляла 460°C, температура подложки находилась в интервале 25-50 °C. Время осаждения составляло 60 мин, полученные в результате тонкие слои имели интенсивную зеленую окраску и толщину порядка 120 нм. Затем образец тонких слоев VOPcF<sub>16</sub> подвергли отжигу в трубчатой печи при температуре 200°C в течение 24 часов. В процессе отжига окраска образца постепенно изменялась от насыщенно зеленой до насыщенно синей. На рис. 51 показаны дифрактограммы одного и того же образца VOPcF<sub>16</sub> до (черный график) и после (красный график) отжига.



**Рис. 51.** Дифрактограммы для тонких слоев VOPcF<sub>16</sub>, до (черная) и после (красная) отжига в течение 24 часов при 200 °C.

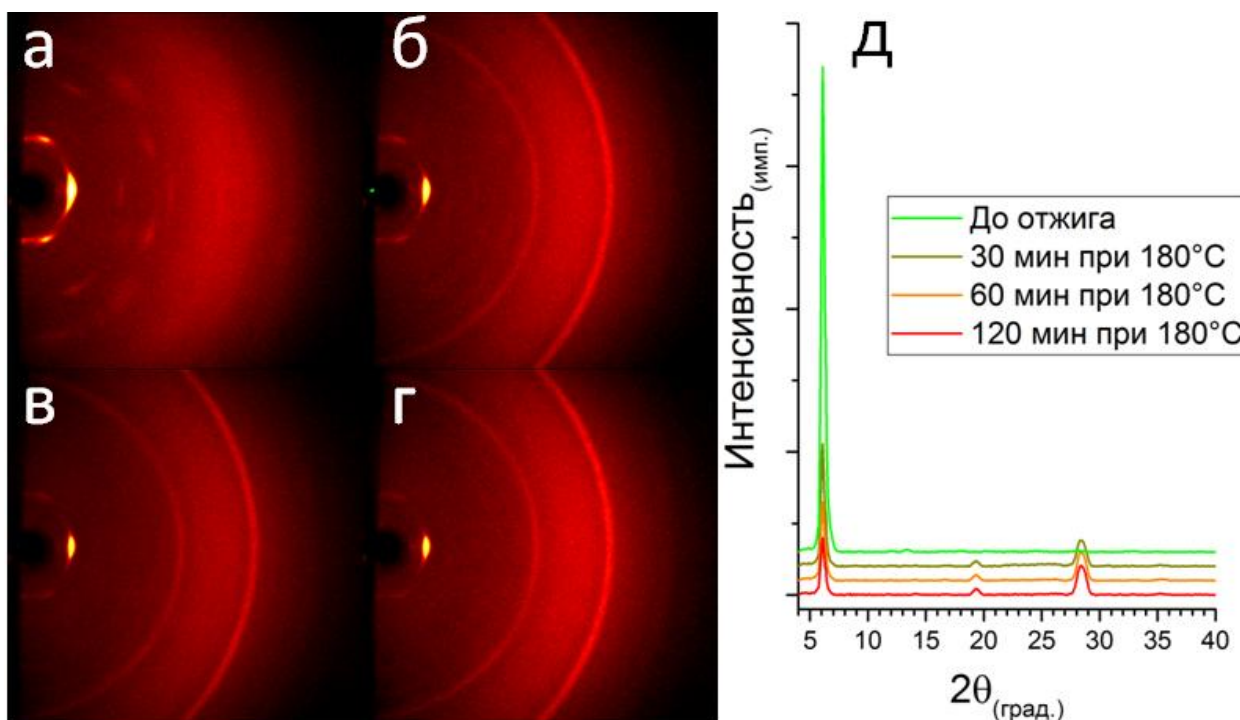
Дифрактограмма тонких слоев  $\text{VOPcF}_{16}$  до отжига содержит один интенсивный пик с  $d_0 = 14.71 \text{ \AA}$  и ряд едва заметных пиков с межплоскостными расстояниями, равными  $d_0/2$ ,  $d_0/3$ ,  $d_0/4$  и  $d_0/5$ , что указывает на то, что все они принадлежат к одной и той же группе кристаллографических плоскостей и, следовательно, им могут быть присвоены индексы  $hkl$  от (001) до (005). Поскольку никаких дифракционных пиков от других групп кристаллографических плоскостей не наблюдается, можно сделать заключение, что  $\text{VOPcF}_{16}$  осаждается на подложку с преимущественной ориентацией вдоль кристаллографической плоскости с  $d = 14.71 \text{ \AA}$ . Так как ни  $\beta\text{-VOPcF}_{16}$ , ни  $\gamma\text{-VOPcF}_{16}$  не имеют дифракционных пиков с такими межплоскостными расстояниями в своих теоретических дифрактограммах, можно сделать вывод, что тонкие слои  $\text{VOPcF}_{16}$  на поверхности подложки образуют новую кристаллическую фазу,  $\alpha\text{-VOPcF}_{16}$ .

После отжига дифрактограмма тонких слоев  $\text{VOPcF}_{16}$  резко меняет внешний вид, интенсивность (001) пика  $\alpha\text{-VOPcF}_{16}$  уменьшается в 25 раз, тогда как другие пики с индексами (001) полностью исчезают. Вместо этого появляются два новых дифракционных пика с  $d = 4.52 \text{ \AA}$  и  $d = 3.09 \text{ \AA}$ . Эти пики характерны для  $\gamma\text{-VOPcF}_{16}$ , так как его теоретическая дифрактограмма имеет два интенсивных пика с индексами (-122) и (221), интенсивностью  $I/I_0 \approx 20\%$  от максимальной и межплоскостным расстоянием  $d_{-122} \approx d_{221} \approx 4.53 \text{ \AA}$ , а также пик (040) с  $d_{040} = 3.08 \text{ \AA}$  и  $I/I_0 = 100\%$ , что соответствует расстоянию между молекулярными слоями в кристаллической структуре  $\gamma\text{-VOPcF}_{16}$ . Поскольку эти новые дифракционные пики принадлежат к разным группам кристаллографических плоскостей, можно сделать вывод, что при отжиге тонкие слои  $\text{VOPcF}_{16}$  претерпевают фазовый переход из высокоориентированной  $\alpha$ -фазы в неориентированную  $\gamma$ -фазу.

Поскольку образец  $\text{VOPcF}_{16}$  обладает малой толщиной, для получения одной достаточно качественной дифрактограммы в схеме Брэгга-Брентано требуется несколько часов. В таких условиях наблюдение за динамикой фазового перехода требует значительных затрат времени и является нецелесообразным. Преимуществом геометрии 2D GIXD является возможность фиксации всей дифракционной картины одновременно, а микрофокусная трубка с высокой интенсивностью первичного рентгеновского пучка позволяет получить дифракционную картину с приемлемой

интенсивностью за несколько минут. В таком случае становится возможным проведение эксперимента с отжигом тонких слоев  $\text{VOPcF}_{16}$  *in situ*.

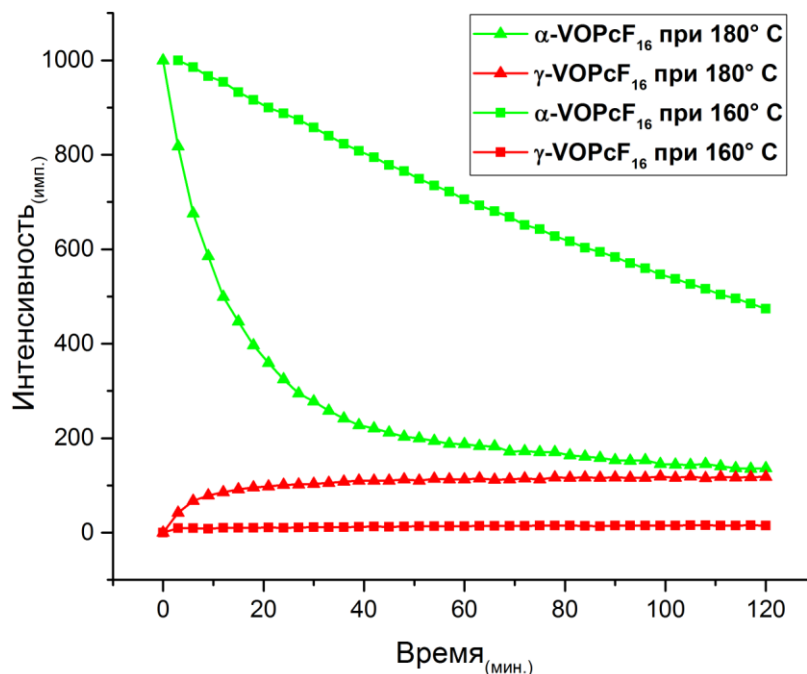
В двух проведенных экспериментах образцы тонких слоев  $\text{VOPcF}_{16}$  нагревали при помощи термофена до температур  $160^\circ\text{C}$  и  $180^\circ\text{C}$  соответственно. Температура образца контролировалась цифровым термометром, с термопарой, прикрепленной к поверхности образца в 1 мм от места падения первичного пучка рентгеновского излучения. Температуру поддерживали постоянной на протяжении всего эксперимента. Время накопления для одного 2D-кадра составляло 3 мин, что позволило за 2 часа получить 40 последовательных дифракционных картин в пределах  $4\text{-}40^\circ 2\theta$ . На рис. 52 показаны несколько выбранных дифракционных картин для образца перед нагревом, через 30 мин, 60 мин и 120 мин нагревания при  $180^\circ\text{C}$  соответственно:



**Рис. 52.** 2D GIXD дифракционные картины для тонких слоев  $\text{VOPcF}_{16}$  перед нагревом (а) и после 30 мин при  $180^\circ\text{C}$  (б), 60 мин при  $180^\circ\text{C}$  (в) и 120 мин при  $180^\circ\text{C}$  (г). Дифрактограммы справа (д) были получены путем интеграции соответствующих 2D картин.

Внешний вид 2D дифракционных картин подтверждает сделанный ранее вывод -  $\text{VOPcF}_{16}$  осаждается на поверхность подложки в виде высоко ориентированной  $\alpha$ -фазы, которая проявляется в виде локализованных дифракционных пятен (рис. 52а). При воздействии тепла кристаллиты  $\alpha$ -фазы постепенно распадаются, в то время как хаотично разупорядоченные кристаллиты  $\gamma$ -фазы начинают формиро-

ваться на поверхности подложки (рис. 52б, в, г). Измеряя интегральную интенсивность наиболее сильных дифракционных пиков обеих фаз (пик (001)  $\alpha$ -фазы с максимумом на  $6.01^\circ 2\theta$  и пик (040)  $\gamma$ -фазы с максимумом на  $28.9^\circ 2\theta$ ) на каждой из 40 дифракционных картин, можно визуализировать процесс фазового превращения для каждой выбранной температуры образца, как показано на рис. 53:



**Рис. 53.** Изменение интенсивности дифракционных пиков  $\alpha$ -VOPcF<sub>16</sub> и  $\gamma$ -VOPcF<sub>16</sub> в процессе отжига при 160 °C и 180 °C.

При 160 °C  $\alpha$ -фаза распадается с почти постоянной скоростью, при этом интенсивность дифракционного пика находится на уровне 50% от начального после двух 2-х часов нагревания. При 180 °C 75% исходной  $\alpha$ -фазы быстро исчезает в первые 30 мин, а оставшееся количество затем медленно распадается в последующие 90 минут, при этом остается 15% от начальной интенсивности пика после двух часов отжига. Интенсивность пика (040)  $\gamma$ -фазы, однако, быстро повышается в первые 15 мин, но затем остается практически постоянной. Это указывает на то, что хотя на поверхности подложки образуется некоторое количество новых кристаллитов  $\gamma$ -фазы, значительное количество VOPcF<sub>16</sub> становится аморфным в процессе отжига.

Таким образом, использование съемки в геометрии 2D GIXD позволило наблюдать *in situ* за достаточно быстрым процессом фазового превращения в тонких слоях VOPcF<sub>16</sub> с одновременной фиксацией всей дифракционной картины, что по-

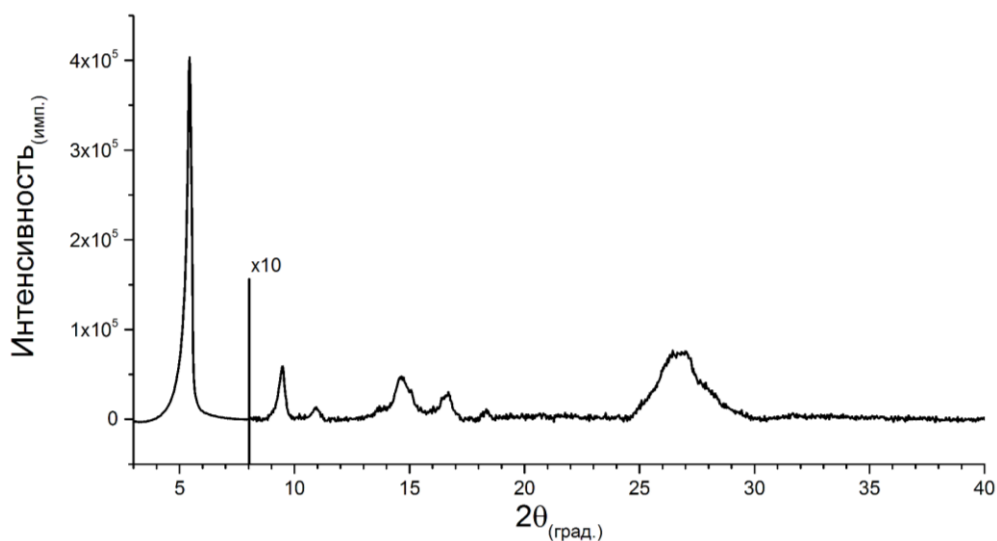
зволило получить большую серию дифрактограмм с хорошей интенсивностью без значительных временных затрат.

### 3.4.8 Исследование характера фазового перехода в тонких слоях

#### *ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> в зависимости от условий нанесения*

Пленки ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> осаждались двумя способами. В первом случае пленки были получены методом вакуумного термического осаждения при температуре испарителя 450°C. Во втором случае пленки осаждали методом центрифугирования раствора ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> в дихлорметане (10 мг/мл), скорость вращения подложки составляла 2000 об./мин. В качестве подложек использовались тонкие стеклянные пластинки. Толщина пленок была измерена методом спектральной эллипсометрии с помощью эллипсометра Woolam M-2000 V<sup>TM</sup> и составила 120-150 нм.

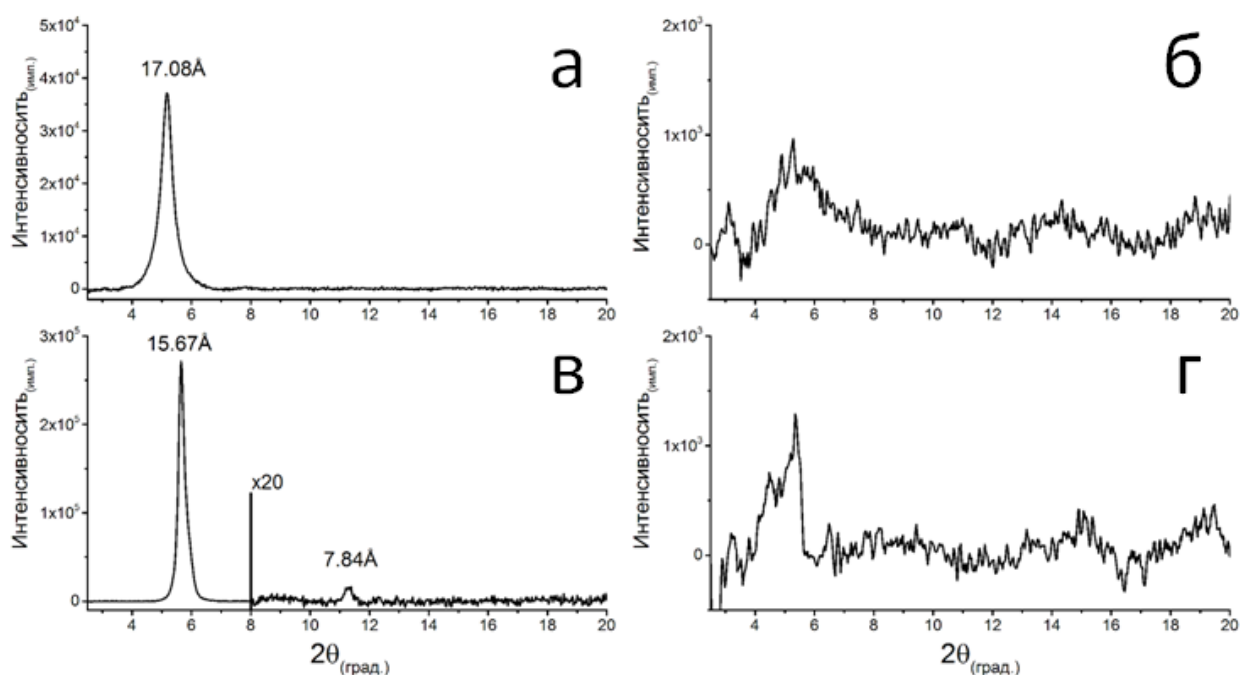
На рис. 54 представлена дифрактограмма порошка ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub>, отожженного при температуре 250°C в течение 3 ч. Общий вид дифрактограммы до и после отжига оставался постоянным, что свидетельствует о том, что поликристаллический порошок ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> представляет собой стабильную высокотемпературную β-фазу.



**Рис. 54.** Дифрактограмма (Shimadzu XRD-7000, CuK $\alpha$ -излучение, комнатная температура) поликристаллического порошка ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> после отжига при 250°C в течение 3 ч. Область от 8° до 40° 2 $\theta$  приведена с 10-кратным увеличением. Значения межплоскостных расстояний приведены в табл. 7.

Дифрактограммы тонких слоев ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub>, полученных методом вакуумной термической сублимации и центрифугирования, представлены на рис. 55а и

рис. 55в, соответственно. Дифрактограммы этих же пленок после нагревания в трубчатой печи при температуре 250°C представлены на рис. 55б и рис. 55г.

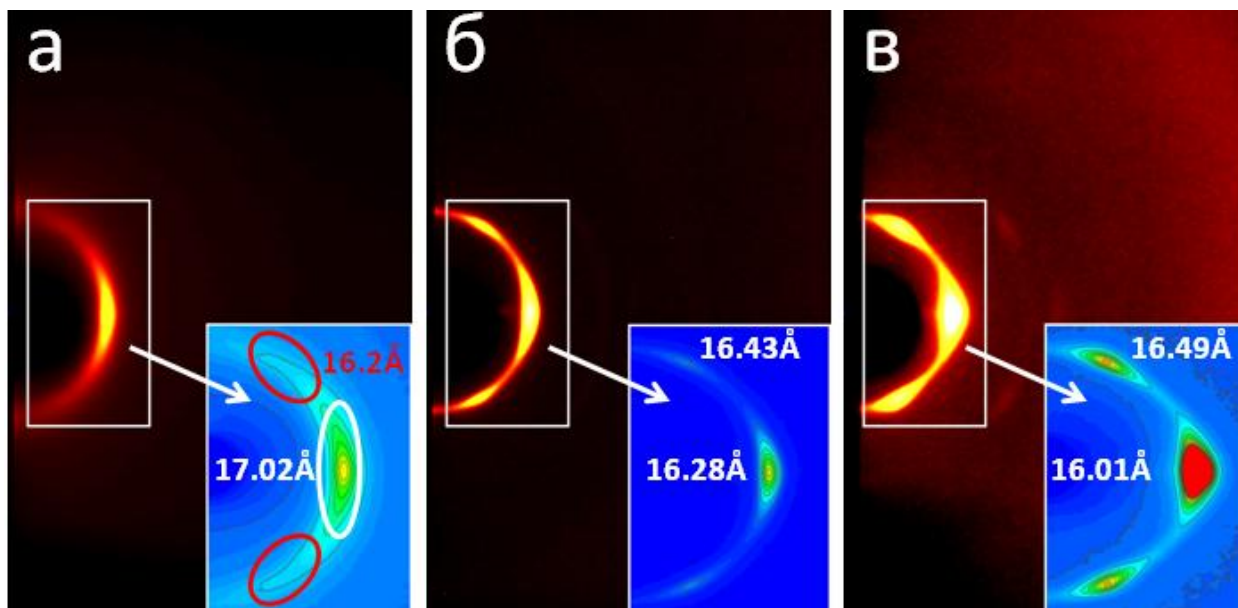


**Рис. 55.** Дифрактограммы (Shimadzu XRD-7000,  $\text{CuK}\alpha$ , комнатная температура) пленок  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$ : исходная пленка, полученная методом вакуумного термического осаждения (а); эта же пленка после отжига при 250°C в течение 3 ч (область от 8° до 20°  $2\theta$  приведена с 20-кратным увеличением) (б); исходная пленка, полученная методом центрифугирования (в); эта же пленка после отжига при 250°C в течение 12 ч (г).

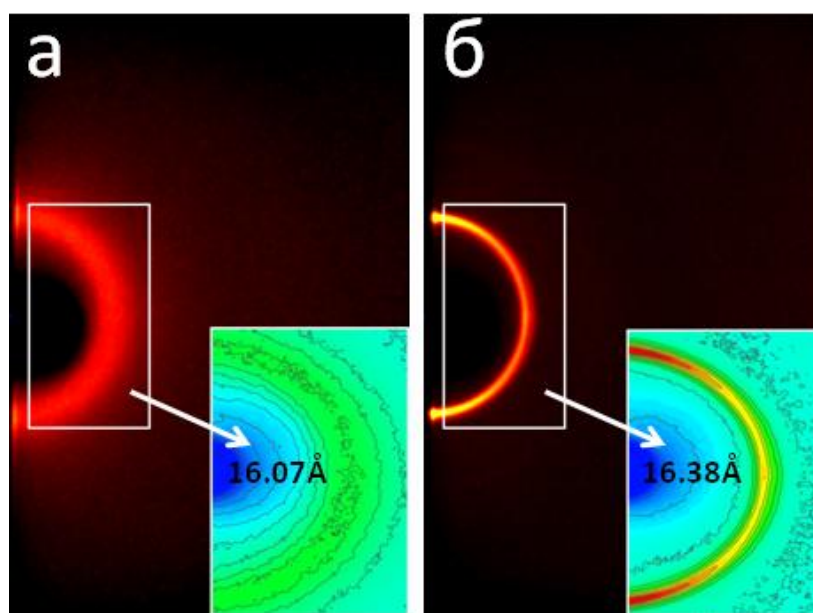
Из анализа дифрактограмм можно сделать вывод, что тонкие слои, нанесенные методом термического осаждения в вакууме, по-видимому, состоят из  $\alpha$ -фазы, которая в процессе отжига переходит в  $\beta$ -фазу. Анализ дифрактограмм образца, полученного центрифугированием (см. рис. 55в и г), показал наличие размытых дифракционных пиков (область 5°  $2\theta$ ), что указывает на практически полное отсутствие кристаллической составляющей. Даже при значительном увеличении времени накопления дифракционной картины не удалось точно определить угловые положения максимумов.

2D GIXD картины тонких слоев представлены на рис. 56 и рис. 57. Образцы тонких слоев были подвергнуты последовательному отжигу на воздухе в трубчатой печи при 150°C, 200°C и 250°C. Продолжительность каждой стадии отжига составляла 3 ч. После каждой стадии отжига образцы охлаждали до комнатной температуры и проводили исследование.





**Рис. 56.** Изменение 2D GIXD картины пленки, полученной методом вакуумного термического осаждения: исходный образец (а); после отжига при 200°C (б); после отжига при 250°C (в).



**Рис. 57.** Изменение дифракционной 2D GIXD картины пленки, осажденной методом центрифугирования: исходный образец (а); после отжига при 200°C (б).

Исследование образцов в геометрии 2D GIXD позволило заметно повысить качество картин и установить, что для образца, нанесенного методом центрифугирования размытое дифракционное кольцо (см рис. 57а) имеет максимум в области 16.07 Å, что соответствует положению первого дифракционного пика на дифрактограмме  $\alpha$ -ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub> [178]. Такое положение сохраняется после отжига образца при 150°C и резко изменяется при увеличении температуры до 200°C. Вместо раз-



мытого дифракционного кольца появляется более узкое и более интенсивное дифракционное кольцо с  $d = 16.38 \text{ \AA}$  (что совпадает с первым дифракционными пиком на дифрактограмме исходного поликристаллического продукта (см. табл. 7). Дальнейшее повышение температуры отжига до  $250^\circ\text{C}$  не приводит к каким-либо изменениям в дифракционной картине (см. рис. 57б). Таким образом, можно заключить, что тонкие слои  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$ , полученные методом центрифугирования, состоят из неориентированной  $\alpha$ -фазы с малыми размерами кристаллитов. После отжига при  $200^\circ\text{C}$  тонкие слои  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$  переходят в  $\beta$ -фазу, а размеры кристаллитов увеличиваются, однако они остаются неориентированными относительно поверхности подложки.

Положения пиков на дифрактограммах тонких слоев, полученных осаждением в вакууме (см. табл. 7), указывают на существенные изменения кристаллической структуры в результате отжига. Рост интенсивности и уменьшение ширины наблюдаемого дифракционного пика, очевидно, вызваны увеличением размеров кристаллитов на поверхности подложки. Тот факт, что на дифрактограмме исходного образца (см. рис. 55а) наблюдается только один дифракционный пик, а после отжига (см. рис. 55б) - два пика с кратными межплоскостными расстояниями, однозначно указывает на наличие преимущественной ориентации кристаллитов  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$  относительно плоскости подложки. Из рис. 56а видно, что изначально слой  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$ , полученный методом термического осаждения в вакууме, образован кристаллитами, слабо ориентированными относительно поверхности подложки. Большая ширина и «размытость» наблюдаемого дифракционного кольца указывает на относительно малый размер кристаллитов. Средней части дифракционного кольца (белый овал) соответствует межплоскостное расстояние  $d = 17.02 \text{ \AA}$ , в то время как верхней и нижней частям (красные овалы) соответствуют межплоскостные расстояния  $d = 16.2 \text{ \AA}$ . Это указывает на то, что наблюдаемое дифракционное кольцо образовано отражениями от двух кристаллографических плоскостей, причем кристаллиты  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$  слабо ориентированы вдоль плоскости с  $d = 17.02 \text{ \AA}$ , что согласуется с дифрактограммой на рис. 55а. Та же картина сохраняется и после отжига при  $150^\circ\text{C}$ . Сопоставляя измеренные межплоскостные расстояния с данными, приведенными в [178], можно сделать вывод, что  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$  осаждается на поверхность подложки в виде метастабильной  $\alpha$ -фазы. После отжига при  $200^\circ\text{C}$  ха-

рактиер дифракционной картины резко меняется (см. рис. 56б): вместо размытых дифракционных отражений с  $d = 17.0$  и  $16.2 \text{ \AA}$  появляются отдельные локализованные дифракционные пятна с отличающимися значениями межплоскостных расстояний (см. табл. 7), что свидетельствует о фазовом переходе в пленках  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$ . Кроме того, меньшая ширина и большая локализованность дифракционных пятен указывают на возросшую степень ориентированности кристаллитов - большинство из них ориентировано плоскостью с  $d = 16.28 \text{ \AA}$  параллельно плоскости подложки. После отжига при  $250^\circ\text{C}$  (рис. 56в) дифракционная картина сохраняет свой вид, соответствующие межплоскостные расстояния изменяются, при этом интенсивность наблюдаемых ранее дифракционных пятен резко увеличивается.

Т а б л и ц а 7

**Измеренные значения межплоскостных расстояний ( $d$ ) для поликристаллического порошка и пленок  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$ , полученных термическим осаждением в вакууме, после отжига при различных температурах**

Исходный порошок	$d_{\text{эксп}} (\text{\AA})$		
	Пленка (термическое осаждение в вакууме)		
	3ч при $200^\circ\text{C}$	3ч при $250^\circ\text{C}$	3+6ч при $250^\circ\text{C}$
16.37*	16.43	16.49	16.49
16.37*	16.28	16.01	15.90
9.46	9.42	9.29	9.29
8.19	8.13	7.99	7.94
6.19	–	–	–
5.76	–	–	–
5.44	–	–	–
5.11	–	–	–
4.81	–	–	–
3.77	–	–	–
3.36	–	–	–
3.28	–	–	–
3.19	–	–	–

\* наблюдаемый пик является трудноразделимым мультиплетом

Таким образом, использование геометрии 2D GIXD позволило показать различия в процессах фазовых переходов в тонких слоях  $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$ , нанесенных на подложки разными методами. Благодаря высокой интенсивности микрофокусной трубки для тонких слоев, нанесенных методом центрифугирования, удалось определить кристаллическую фазу, в то время как съемка в геометрии Брэгга-Брентано не дала вообще каких-либо данных о кристаллической структуре образца [221].

## Заключение

Данная работа посвящена развитию методики рентгенографического исследования тонких поликристаллических пленок в нестандартной геометрии съемки 2D GIXD. В качестве исследуемых образцов были выбраны незамещенные и замещенные фталоцианины металлов, в настоящее время широко исследуемые в качестве перспективных органических полупроводниковых материалов. Исследование структуры и фазового состава тонких пленок фталоцианинов с использованием лабораторных дифрактометров и стандартной геометрии Брэгга-Брентано по нескольким причинам является крайне трудной задачей. Основной трудностью является склонность к образованию тонких слоев с сильной преимущественной ориентацией. Также дополнительные проблемы возникают по причине наличия у многих фталоцианинов большого количества полиморфных модификаций с близкими параметрами кристаллической решетки. Учитывая относительно небольшую толщину исследуемых образцов (<200 нм), это приводит к тому, что стандартная дифрактограмма часто содержит один дифракционный пик, что явно недостаточно для проведения достоверного рентгенографического анализа.

Анализ публикаций, проведенный в первом разделе данной работы показывает, что в большинстве случаев фазовый анализ проводится основываясь на малоинформативных и зашумленных дифрактограммах. Вместе с этим, более качественные рентгенографические исследования обычно проводятся с использованием сложных гониометрических систем и источников синхротронного излучения. Стоит отметить, что в литературных источниках описаны единичные попытки использования лабораторных монокристалльных дифрактометров для исследования тонких пленок в геометрии 2D GIXD, однако во всех случаях полученные 2D дифракционные данные используются как визуальное дополнение к стандартным дифрактограммам, без какой-либо дополнительной обработки.

В рамках данной работы был выполнен комплекс мер (выбор оптимальных параметров съемки, калибровка положения образца, коррекция геометрических аберраций, обработка данных эксперимента) который позволил использовать геометрию 2D GIXD не только как дополнение к стандартным методам рентгенографического исследования, но и как самостоятельный метод, позволяющий за относительно малое время получать точные и информативные дифракционные данные. На примере

тонких ориентированных слоев фталоцианинов были продемонстрированы возможности геометрии 2D GIXD для проведения фазового анализа, определения направления и степени преимущественной ориентации, определения параметров кристаллической решетки, в том числе и без помощи данных порошковой дифракции. Также использование 2D GIXD позволило наблюдать за относительно быстрыми фазовыми превращениями в тонких слоях *in situ*.

Развитие данной работы предполагает дальнейшее усовершенствование методики проведения экспериментов в геометрии 2D GIXD и автоматизацию обработки полученных экспериментальных данных. Разработанная методика может применяться для исследования любых ориентированных поликристаллических слоев, и уже была успешно опробована на образцах ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН. Также геометрия 2D GIXD может быть реализована в качестве вспомогательного метода измерений на источниках синхротронного излучения, таких как Сибирский кольцевой источник фотонов (СКИФ).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены монокристаллы и проведен рентгеноструктурный анализ фталоцианинов PdPc, M<sub>2</sub>PcF<sub>4</sub> (M = Co, Pd, Zn), M<sub>2</sub>PcF<sub>16</sub> (M = Pd, VO). Показано, что кристаллические фазы α-PdPc и γ-PdPc изоструктурны к описанным в литературе α-PtPc и γ-PtPc соответственно, а все изученные кристаллические фазы M<sub>2</sub>PcF<sub>4</sub> (M = Co, Pd, Zn) изоструктурны между собой и сходны по структуре с α-CuPc и α-CoPc.

2. Разработана методика рентгенографического исследования поликристаллических слоев толщиной от 10 нм и линейными размерами ~5×5 мм<sup>2</sup> в геометрии 2D GIXD на лабораторном монокристалльном дифрактометре. Методика включает использование оригинальных держателей образца и выбор оптимальных параметров эксперимента (диаметр и угол падения первичного пучка, размеры образца и положение детектора).

3. Предложены способы корректировки геометрических aberrаций схемы эксперимента (ошибка положения детектора, неточность центрировки образца), применено селективное интегрирование выбранных областей дифракционной картины и использование эталонных данных порошковой дифрактометрии. За счет регистрации дифракционных рефлексов, выходящих из плоскости фокусировки была повышена информативность рентгенографического анализа (2θ и φ-положение дифракционных пятен, их трехмерные профили) по сравнению с традиционными схемами, использующими точечный детектор.

4. Применение геометрии 2D GIXD позволило помимо межплоскостных расстояний также измерять взаимное расположение дифракционных рефлексов в пространстве. Полученная комбинированная информация позволила идентифицировать тонкие слои CoPc как состоящие из α-фазы. Путем сравнения данных 2D GIXD дифракционных картин установлена изоструктурность α-CoPc и CoPcF<sub>4</sub> и проведено индицирование порошковой дифрактограммы CoPcF<sub>4</sub>. С помощью данных 2D GIXD охарактеризована (фазовый состав, ориентация молекул относительно подложки) пленка смешанного состава, полученная соосаждением смеси 1:1 мольных долей ZnPc и ZnPcF<sub>4</sub>.

5. На примере исследования тонких слоев PdPcF<sub>4</sub> показано, что данные об углах между кристаллографическими плоскостями позволяют отсеять заведомо неверные варианты при индицировании дифрактограммы. Для  $\alpha$ -фазы PdPcF<sub>16</sub> определены пять (из шести) параметров триклинной элементарной ячейки благодаря совместному использованию рентгенографических данных от ориентированного слоя, полученных в геометриях Брэгга-Брентано и 2D GIXD.

6. Продемонстрированы возможности геометрии 2D GIXD для количественного измерения степени их ориентированности относительно подложки на примере поликристаллических слоев PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub>, полученных в разных условиях. Показано, что слои PdPc имеют лучшие характеристики при нанесении на холодную подложку, а PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> – на горячую.

7. Путем применения съемки в геометрии 2D GIXD значительно уменьшено время, необходимое для получения качественной дифрактограммы исследуемого образца, что позволило наблюдать за достаточно быстрыми превращениями в тонких слоях VOPcF<sub>16</sub> и дало возможность сравнивать характер и динамику превращений в поликристаллических слоях ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub>, полученных разными методами.

8. Для ориентированных поликристаллических слоев (CoPc, CoPcF<sub>4</sub>, ZnPc, ZnPcF<sub>4</sub>, PdPc, PdPcF<sub>4</sub>, PdPcF<sub>16</sub>, VOPcF<sub>16</sub>) проведено описание структурной организации: толщина монослоя, наклон молекулы относительно выделенного кристаллографического направления и схема взаимного расположения молекул в слое.

## Список литературы

1. Braun A., Tcherniac J. Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 1907. – V. 40, No. 2. – P. 2709-2714.
2. Diesbach H., Weid E. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine // *Helvetica Chimica Acta* – 1927. – V. 10, No. 1. – P. 886-888.
3. Dandridge A.G., Drescher H.A.E., Thomas J. Improvements in and relating to the manufacture and use of colouring matters // Patent GB322169A. – 1928.
4. Linstead R.P. Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters // *Journal of the Chemical Society*. – 1934. – V. 0. – P. 1016-1017.
5. Byrne G.T., Linstead R.P., Lowe A.R. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide // *Journal of the Chemical Society*. – 1934. – V. 0. – P. 1017-1022.
6. Linstead R.P., Lowe A.R. Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile // *Journal of the Chemical Society*. – 1934. – V. 0. – P. 1022-1027.
7. Dent C.E., Linstead R.P. Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanines // *Journal of the Chemical Society*. – 1934. – V. 0. – P. 1027-1031.
8. Linstead R.P., Lowe A.R. Phthalocyanines. Part V. The Molecular Weight of Magnesium Phthalocyanine // *Journal of the Chemical Society*. – 1934. – V. 0. – P. 1031-1033.
9. Dent C.E., Linstead R.P., Lowe A.R. Phthalocyanines. Part VI. The Structure of Phthalocyanines // *Journal of the Chemical Society*. – 1934. – V. 0. – P. 1033-1039.
10. Robertson J.M. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-free, Nickel, Copper, and Platinum Compounds // *Journal of the Chemical Society*. – 1935. – V. 0. – P. 615-621.
11. Robertson J. M. An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part II. Quantitative Structure Determination of the Metal-free Compound // *Journal of the Chemical Society*. – 1936. – V. 0. – P. 1195-1209.
12. Robertson J.M., Woodward I. An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part III. Quantitative Structure Determination of Nickel Phthalocyanine // *Journal of the Chemical Society*. – 1937. – V. 0. – P. 219-230.

13. Robertson J.M., Woodward I. An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part IV. Direct Quantitative Analysis of the Platinum Compound // *Journal of the Chemical Society*. – 1940. – V. 0. – P. 36-48.
14. Brown C. J. Crystal Structure of  $\beta$ -Copper Phthalocyanine // *Journal of the Chemical Society. A*. – 1968. – V. 0. – P. 2488-2493.
15. Brown C. J. Crystal Structure of Platinum Phthalocyanine : A Re-investigation // *Journal of the Chemical Society A*. – 1968. – V. 0. – P. 2494-2498.
16. Ukei K. Lead Phthalocyanine // *Acta Cryst.* – 1973. – V. B29. – P. 2290-2292.
17. Sue K., Mizutani T., Usami T., Arai K., Kasai H., Nakanishi H. Titanyl phthalocyanine solubility in supercritical acetone // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2004. – V 30, No.3. – P. 281-285.
18. Kanezaki E. Surface pressure induced dimorphic conversion in Langmuir-Blodgett films of zinc phthalocyanine // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters*. – 1988. – V. 5, No.3. – P. 101-108.
19. Roberts G.G., Petty M.C., Baker S., Fowler M.T., Thomas N.J. Electronic devices incorporating stable phthalocyanine Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films*. – 1985. – V. 132. – P. 113-123.
20. Jiang H., Ye J., Hu P., Wei F., Du K., Wang N., Ba T., Feng S., Kloc C. Fluorination of Metal Phthalocyanines: Single-Crystal Growth, Efficient N-Channel Organic Field-Effect Transistors, and Structure-Property Relationships // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4. – Article No. 7573.
21. Tang Q., Jiang L., Tong Y., Li H., Liu Y., Wang Z., Hu W., Liu Y., Zhu D. Micrometer- and Nanometer-Sized Organic Single-Crystalline Transistors // *Advanced Materials*. – 2008. – V. 20. – P. 2947–2951.
22. *High-Technology Applications of Organic Colorants* / Eds. Gregory P. Springer US, 1991.
23. Lomax S. Q. Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use // *Studies in Conservation*. – 2005. –V. 50, Supplement 1. – P. 19-29.
24. *Phthalocyanines*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Eds. Löbber G. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002.
25. Gregory P. Industrial applications of phthalocyanines // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. – 2000. – V. 4. – P. 432-437.



26. Calvin M., Polanyi M. Homogeneous catalytic hydrogenation // Transactions of the Faraday Society. – 1938. – V. 34. – P. 1181-1191.
27. Wöhrle D., Suvorova O., Gerdes R., Bartels O., Lapok L., Baziakina N., Makarov S., Slodek A. Efficient oxidations and photooxidations with molecular oxygen using metal phthalocyanines as catalysts and photocatalysts // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2004. – V. 8. – P. 1020-1041.
28. Wöhrle D., Baziakina N., Suvorova O., Makarov S., Kutureva V., Schupak E., Schnurpfeil G. Phthalocyanine coatings on silica and zinc oxide. Synthesis and their activities in the oxidation of sulfide// Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2004. – V. 8. – P.1390-1401.
29. Zhao Z., Fan J., Xie M., Wang Z. Photo-catalytic reduction of carbon dioxide with in-situ synthesized CoPc/TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation // Journal of Cleaner Production. – 2009. – V. 17. – P. 1025-1029.
30. Whitepaper: Pigments for Inkjet Applications / Cabot Corporation, Boston, Massachusetts, USA.
31. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S. G., Kazarin A., Suvorova O. N. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices // Macroheterocycles. – 2012. – V. 5, No. 3. – P. 191-202.
32. Gu D., Chen Q., Tang X., Gan F., Shen S., Liu K., Xu H. Application of phthalocyanine thin films in optical recording // Optics Communications. – 1995. – V. 121. – P. 125-129.
33. Berneth H., Bruder K.-F., Haese W., Hassenruck K., Kostromine S., Landenberger P., Sommermann T., Stawitz J.-W., Hagen R., Oser R. Optical data medium, containing, in the information layer, a phthalocyanine dye as a light-absorbing compound // US Patent 2002/0076648 A1, 2002.
34. Kim Y. D., Kim J. P., Kwon O. S., Cho I. H. The synthesis and application of thermally stable dyes for ink-jet printed LCD color filters // Dyes and Pigments. – 2009. – V. 81. – P. 45–52.
35. Kim S. H., Namgoong J. W., Yuk S. B., Kim J. Y., Lee W., Yoon C., Kim J. P. Synthesis and characteristics of metal-phthalocyanines tetrasubstituted at non-peripheral

- ( $\alpha$ ) or peripheral ( $\beta$ ) positions, and their applications in LCD color filters // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. – 2015. – V. 82. – P. 195-202.
36. Sorokin P.P., Lankard J.R. Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloro-aluminum Phthalocyanine // *IBM Journal of Research and Development*. – 1966. – V. 10, No. 2. – P. 162-163.
37. Sorokin P. P., Lankard J.R., Hammond E.C., Moruzzi V. L. Laser-pumped Stimulated Emission from Organic Dyes: Experimental Studies and Analytical Comparisons // *IBM Journal of Research and Development*. – 1967. – V. 11, No. 2. – P. 130-147.
38. Kugel R., Svirnickas A., Katz J.J., Hindman J.C. Laser properties of some phthalocyanines // *Optics Communications*. – 1977. – V.23, No. 2. – P. 189-193.
39. Heilmeyer G. H., Harrison S.E. Charge Transport in Copper Phthalocyanine Single Crystals // *Physical Review*. – 1963. – V. 132, No. 5. – P. 2010-2016.
40. Abdel-Malik T.G., Abdel-Latif R.M. Ohmic and space-charge limited conduction in cobalt phthalocyanine thin films // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 305. – P. 336-340.
41. Abdel-Malik T.G., Aly A.A., Abdeen A.M., El-Labany H.M. Electric and Photoelectric Investigations of  $\beta$ -Nickel Phthalocyanine Thin Films // *physica status solidi (a)*. – 1983. – V. 76. – P. 651-659.
42. Brinkmann H., Kelting C., Makarov S., Tsaryova O., Schnurpfeil G., Wöhrle D., Schlettwein D. Fluorinated phthalocyanines as molecular semiconductor thin films // *physica status solidi (a)*. – 2008. – V. 205, No. 3. – P. 409-420.
43. Schön J. H., Bao Z. Influence of disorder on the electron transport properties in fluorinated copper phthalocyanine thin films // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 89, No. 6. – P. 3526-3528.
44. Introduction to organic semiconductor heterojunctions / Eds. Yan D., Wang H., Du B. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd. 2010.
45. Guillaud G., Simon J., Germain J.P. Metallophthalocyanines. Gas sensors, resistors and field effect transistors // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1998. – V. 178-180. – P. 1433-1484.
46. Mukherjee B., Ray A.K., Sharma A.K., Cook M.J., Chambrier I. A simply constructed lead phthalocyanine memory diode // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 103. – P. 074507.

47. Chintakula G., Rajaputra S., Singh V.P. Schottky diodes on nanowires of copper phthalocyanine // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2010. – V. 94. – P. 34-39.
48. Hu W., Liu Y., Xu Y., Liu S., Zhou S., Zhu D. The application of Langmuir–Blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine, amino-tri-*tert*-butyl-phthalocyanine, in diodes and in all organic field-effect-transistors // *Synthetic Metals*. – 1999. – V. 104. – P. 19-26.
49. Blochwitz J., Pfeiffer M., Fritz T., Leo K. Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V. 73. – P. 729-731.
50. Qiu Y., Gao Y., Wei P., Wang L. Organic light-emitting diodes with improved hole-electron balance by using copper phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 80. – P. 2628-2630.
51. Deng Z., Lü Z., Chen Y., Yin Y., Zou Y., Xiao J., Wang Y. Aluminum phthalocyanine chloride as a hole injection enhancer in organic light-emitting diodes // *Solid-State Electronics*. – 2013. – V. 89. – P. 22-25.
52. Chen L.L., Li W.L., Wei H.Z., Chu B., Li B. Organic ultraviolet photovoltaic diodes based on copper phthalocyanine as an electron acceptor // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2006. – V. 90. – P. 1788-1796.
53. Li X., Chen Y., Sang J., Mi B.-X., Mu D.-H., Li Z.-G., Zhang H., Gao Z.-Q., Huang W. CuPc/C60 bulk heterojunction photovoltaic cells with evidence of phase segregation // *Organic Electronics*. – 2013. – V. 14. – P. 250-254.
54. Yang J.L., Schumann S., Hatton R.A., Jones T.S. Copper hexadecafluorophthalocyanine (F<sub>16</sub>CuPc) as an electron accepting material in bilayer small molecule organic photovoltaic cells // *Organic Electronics*. – 2010. – V. 11. – P. 1399-1402.
55. Li L., Tang Q., Li H., Yang X., Hu W., Song Y., Shuai Z., Xu W., Liu Y., Zhu D. An Ultra Closely p-Stacked Organic Semiconductor for High Performance Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 2007. – V. 19, No. 18. – P. 2613-2617.
56. Crone B., Dodabalapur A., Lin Y.-Y., Filas R.W., Bao Z., LaDuca A., Sarpeshkar R., Katz H. E., Li W. Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors // *Nature*. – 2000. – V. 403. – P. 521-523.

57. Melville O.A., Lessard B.H., Bender T.P. Phthalocyanine Based Organic Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – V. 7, No. 24. – P. 13105-13118.
58. Pochekailov S., Nozár J., Nespurek S., Rakusan J., Karásková M. Interaction of nitrogen dioxide with sulfonamide-substituted phthalocyanines: Towards NO<sub>2</sub> gas sensor // Sensors and Actuators B. – 2012. – V. 169. – P. 1-9.
59. Sizun T., Bouvet M., Chen Y., Suisse J.-M., Barochi G., Rossignol J. Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications // Sensors and Actuators B. – 2011. – V. 159. – P. 163-170.
60. Rossignol J., Barochi G., de Fonseca B., Brunet J., Bouvet M., Pauly A., Markey L. Microwave-based gas sensor with phthalocyanine film at room temperature // Sensors and Actuators B. – 2013. – V. 189. – P. 213-216.
61. Bora M., Schut D., Baldo M.A. Combinatorial Detection of Volatile Organic Compounds Using Metal-Phthalocyanine Field Effect Transistors // Analytical Chemistry. – 2007. – V. 79. – P. 3298-3303.
62. The Porphyrin Handbook. Volume 15, No 98/ Phthalocyanines: Synthesis. The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines / eds. McKeown N.B. Elsevier Science (USA). 2003.
63. The Porphyrin Handbook. Volume 15, No 97/ Phthalocyanines: Synthesis. Synthesis of Phthalocyanine Precursors / eds. Sharman W.M., Van Lier J.E. Elsevier Science (USA). 2003.
64. Mayer T., Weiler U., Kelting C., Schlettwein D., Makarov S., Wohrle D., Abdallah O., Kunst M., Jaegermann W. Silicon–organic pigment material hybrids for photovoltaic application // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2007. – V. 91. – P. 1873-1886.
65. Balkus Jr. K.J., Gabrielov A.G., Bell S.L., Bedioui F., Roue L., Devynck J. Zeolite Encapsulated Cobalt(II) and Copper(II) Perfluorophthalocyanines. Synthesis and Characterization // Inorganic Chemistry. – 1994. – V. 33. – P. 67-72.
66. Jones J.G., Twigg M.V. A Fluorinated Iron Phthalocyanine // Inorganic Chemistry. – 1969. – V. 8, No. 9. – P. 2018-2019.

67. Handa M., Suzuki A., Shoji S., Kasuga K., Sogabe K. Spectral and electrochemical properties of vanadyl hexadecafluorophthalocyanine // *Inorganica Chimica Acta*. – 1995. – V. 230. – P. 41-44.
68. Anderson T.L., Komplin G.C., Pietro W.J. Rectifying Junctions in Peripherally-Substituted Metallophthalocyanine Bilayer Films // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97. – P. 6577-6578.
69. Bayo K., Bayo-Bangoura M., Mossoyan-Deneux M., Lexa D., Ouedraogo G.V. E'tude des interactions intramole'culaires dans les bime'tallophthalocyanines par e'lectrochimie et par spectroe'lectrochimie // *Comptes Rendus Chimie*. – 2007. – V. 10. – P. 482-488.
70. Venugopala Reddy K.R., Harish M.N.K., Fassiulla, Moinuddin Khan M.H., Keshavayya J. Synthesis, spectral, magnetic and thermal studies on symmetrically substituted metal(II)-1,3,8,10,15,17,22,24-octafluorophthalocyanines // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2007. – V. 128. – P. 1019-1025.
71. Sharman W.M., van Lier J.E. Synthesis and Photodynamic Activity of Novel Asymmetrically Substituted Fluorinated Phthalocyanines // *Bioconjugate Chemistry*. – 2005. – V. 16. – P. 1166-1175.
72. Valkova L.A., Shabyshev L.S., Borovkov N.Yu., Feigin L.A., Rustichelli F. Supramolecular Assembly Formation in Monolayers of *tert*-Butyl Substituted Copper Phthalocyanine and Tetrabenzotriazaporphin // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. – 1999. – V. 35. – P. 243-249.
73. Gaspard S., Maillard Ph. Structure des phthalocyanines tetra tertio-butylees: mecanisme de la synthese // *Tetrahedron*. – 1987. – V. 43, No. 6. – P. 1083-1090.
74. Law K.-Y. Synthesis and Properties of *tert*-Butyl-Substituted Vanadylphthalocyanine Dyes // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – V. 24, No. 12. – P. 1778-1781.
75. Matsuda S., Mori S., Kubo Y., Uosaki K., Hashimoto K., Nakanishi S. Cobalt phthalocyanine analogs as soluble catalysts that improve the charging performance of Li-O<sub>2</sub> batteries // *Chemical Physics Letters*. – 2015. – V. 620. – P. 78-81.
76. Roberts M.E., Mannsfeld S.C.B., Tang M.L., Bao Z. Influence of Molecular Structure and Film Properties on the Water-Stability and Sensor Characteristics of Organic Transistors // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – P. 7332-7338.

77. Decreau R., Chanon M., Julliard M. Synthesis and characterization of a series of hexadecachlorinated phthalocyanines // *Inorganica Chimica Acta*. – 1999. – V. 293. – P. 80-87.
78. Golovin M.N., Seymour P., Jayaraj K., Fu Y., Lever A.B.P. Perchlorinated Phthalocyanines: Spectroscopic Properties and Surface Electrochemistry // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – V. 29, No. 9. – P. 1719-1727.
79. Ochiai S., Sethuraman K., Kojima K., Mizutani T. Performance of an n-type organic field-effect transistor; prepared with fluorinated copper phthalocyanine (F<sub>16</sub>CuPc) as an organic semiconductor and polycarbonate as a gate insulating material // *Organic Field-Effect Transistors VII and Organic Semiconductors in Sensors and Bioelectronics*. – International Society for Optics and Photonics, 2008. – V. 7054. – P. 70540C.
80. Boyle R.W., Rousseau J., Kudrevich S.V., Obochi M.O.K., van Lier J.E. Hexadecafluorinated zinc phthalocyanine: photodynamic properties against the EMT-6 tumour in mice and pharmacokinetics using <sup>65</sup>Zn as a radiotracer // *British Journal of Cancer*. – 1996. – V. 73. – P. 49-53.
81. Hosoda M., Wada T., Yamada A., Garito A.F., Sasabe H. Third-Order Nonlinear Optical Properties in Soluble Phthalocyanines with *Tert*-Butyl Substituents // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1991. – V. 30. – P. 1715-1719.
82. Uchida H., Reddy P.Y., Nakamura S., Toru T. Novel Efficient Preparative Method for Phthalocyanines from Phthalimides and Phthalic Anhydride with HMDS // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – V. 68. – P. 8736-8738.
83. Murdey R., Sato N., Bouvet M. Frontier Electronic Structures in Fluorinated Copper Phthalocyanine Thin Films Studied Using Ultraviolet and Inverse Photoemission Spectroscopies // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2006. – V. 455. – P. 211-218.
84. Basova T.V., Mikhaleva N.S., Hassan A.K., Kiselev V.G. Thin films of fluorinated 3d-metal phthalocyanines as chemical sensors of ammonia: An optical spectroscopy study // *Sensors and Actuators B*. – 2016. – V. 227. – P. 634-642.
85. Ye R., Baba M., Ohishi Y., Mori K., Suzuki K. On the Correlation between Morphology and Electronic Properties of Fluorinated Copper Phthalocyanine (F<sub>16</sub>CuPc) Thin Films // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2006. – V. 444. – P. 203-210.

86. Plyashkevich V., Basova T., Semyannikov P., Hassan A. Vapour pressure of tetra-*tert*-butyl substituted phthalocyanines // *Thermochimica Acta*. – 2010. – V. 501. – P. 108-111.
87. Susich G.V. US Dep. Commerce, 1935, PB 85172-5-93
88. Erk P., Hengelsberg H., Haddow M.F., van Gelder R. The innovative momentum of crystal engineering // *CrystEngComm*. – 2004. – V. 6, No. 78. – P. 474-483.
89. Laudise R.A., Kloc Ch., Simpkins P.G., Siegrist T. Physical vapor growth of organic semiconductors // *Journal of Crystal Growth*. – 1998. – V. 187. – P. 449-454.
90. Zeis R., Siegrist T., Kloc Ch. Single-crystal field-effect transistors based on copper phthalocyanine // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86, No. 2. – P. 022103.
91. Abdel-Malik T.G., Cox G.A. Charge transport in nickel phthalocyanine crystals: I. Ohmic and space-charge-limited currents in vacuum ambient // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1977. – V. 10. – P. 63-74.
92. Abdel-Malik T.G., Abdeen A.M., El-Labany H.M., Aly A.A. Bulk Trapping States in  $\beta$ -Zinc Phthalocyanine Single Crystals // *physica status solidi (a)*. – 1982. – V. 72. – P. 99-104.
93. Griffiths C. H., Walker M. S., Goldstein P. Polymorphism in Vanadyl Phthalocyanine // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1976. – V. 33. – P. 149-170.
94. Assour J.M. On the Polymorphic Modifications of Phthalocyanines // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1966. – V. 69, No. 7. – P. 2295-2299.
95. Xiao K., Li R., Tao J., Payzant E.A., Ivanov I.N., Poretzky A.A., Hu W., Geohegan D.B. Metastable Copper-Phthalocyanine Single-Crystal Nanowires and Their Use in Fabricating High-Performance Field-Effect Transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – V. 19. – P. 3776-3780.
96. Tong W.Y., Djuricic A.B., Xie M.H., Ng A.C.M., Cheung K.Y., Chan W.K., Leung Y.H., Lin H.W., Gwo S. Metal Phthalocyanine Nanoribbons and Nanowires // *The Journal of Physical Chemistry. B*. – 2006. – V. 110. – P. 17406-17413.
97. Kol'tsov E., Basova T., Semyannikov P., Igumenov I. Synthesis and investigations of copper hexadecafluorophthalocyanine CuPcF<sub>16</sub> // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 86. – P. 222-227.
98. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database // *Acta Crystallographica*. – 2016. – V. B72. – P. 171-179.

99. Hoshino A., Takenaka Y., Miyaji H. Redetermination of the crystal structure of  $\alpha$ -copper phthalocyanine grown on KCl // *Acta Crystallographica*. – 2003. – V. B59. – P. 393-403.
100. Hammond R.B., Roberts K.J., Docherty R., Edmondson M., Gairns R. X-Form metal-free phthalocyanine: crystal structure determination using a combination of high-resolution X-ray powder diffraction and molecular modelling techniques // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*. – 1996. – V. 2. – P. 1527-1528.
101. Homborg H., Kalz W. Darstellung und Charakterisierung von Lithiumhydrogenphthalocyanin // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1984. – V. 514. – P. 115-119.
102. Figgis B.N., Kucharski E.S., Reynolds P.A. Electronic Structure of Cobalt Phthalocyanine: A Charge Density Study // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – V. 111. – P. 1683-1692.
103. Homborg H., Teske Chr.L. Lithiumphthalocyanine: Darstellung und Charakterisierung der monoklinen und tetragonalen Modifikationen von LiPc(1-) und der Halogenaddukte LiPc(1-)X (X = Cl, Br, I) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1985. – V. 527. – P. 45-61.
104. Konarev D.V., Ishikawa M., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N. Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Ternary Complexes of  $(\text{Me}_4\text{P}^+) \cdot \{[\text{Fe}(\text{I})\text{Pc}(-2)]^-\} \cdot \text{Triptycene}$  and  $(\text{Me}_4\text{P}^+) \cdot \{[\text{Fe}(\text{I})\text{Pc}(-2)]^-\} \cdot (\text{N,N,N',N'}\text{-Tetrabenzyl-}p\text{-phenylenediamine})_{0.5}$  with Iron(I) Phthalocyanine Anions // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 52, No. 7. – P. 3851-3859.
105. Mason R., Williams G.A., Fielding P.E. Structural Chemistry of Phthalocyaninato-cobalt(II) and -manganese(II) // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1979. – P. 676-683.
106. Takahashi Y., Hayakawa K., Takayama K., Yokokura S., Harada J., Hasegawa H., Inabe T. Charge Conduction Properties at the Contact Interface between (Phthalocyaninato)nickel(II) and Electron Acceptor Single Crystals // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26. – P. 993-998.



107. Kubiak R., Janczak J. Crystal and molecular structures of metal-free phthalocyanines, 1,2-dicyanobenzene tetramers. I.  $\beta$  form // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1992. – V. 190. – P. 117-120.
108. Scheidt W.R., Dow W. Molecular Stereochemistry of Phthalocyanatozinc(II) // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – V. 99, No. 4. – P. 1101-1104.
109. Kubiak R., Waskowska A., Sledz M., Jezierski A. Synthesis, X-ray structures and characterization of beryllium phthalocyanine and (2-ethoxyethanol)-aqua-beryllium phthalocyanine // *Inorganica Chimica Acta*. – 2006. – V. 359. – P. 1344-1350.
110. Janczak J., Kubiak R. Crystal and molecular structures of metal-free phthalocyanines, 1,2-dicyanobenzene tetramers. II.  $\alpha$  form // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1992. – V. 190. – P. 121-124.
111. Ziolo R.F., Griffiths C.H., Troup J.M. Crystal Structure of Vanadyl Phthalocyanine, Phase II // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1980. – V. 0. – P. 2300-2302.
112. Ramadan A.J., Rochford L.A., Keeble D.S., Sullivan P., Ryan M.P., Jones T.S., Heutz S. Exploring high temperature templating in nonplanar phthalocyanine/copper iodide (111) bilayers // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V. 3. – P. 461-465.
113. Hiller W., Strähle J. Polymorphie, Leitfähigkeit und Kristallstrukturen von Oxophthalocyaninato-titan(IV) // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1982. – V. 159. – P. 173-183.
114. Oka K., Okada O., Nukada K. Study of the Crystal Structure of Titanylphthalocyanine by Rietveld Analysis and Intermolecular Energy Minimization Method // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1992. – V. 31. – P. 2181-2184.
115. Bluhm T., Mayo J., Hamer G., Martin T. The application of Rietveld analysis to crystal structures of titanyl phthalocyanine // *SPIE Conference Proceedings*. – 1992. – V. 1670. – P. 160-171.
116. Okada O., Oka K., Iijima M. Study of the Crystal Structure of Titanylphthalocyanine by Rietveld Analysis. II // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1993. – V. 32. – P. 3556-3560.

117. Yoon S.M., Song H.J., Hwang I.-C., Kim K.S., Choi H.C. Single crystal structure of copper hexadecafluorophthalocyanine ( $F_{16}CuPc$ ) ribbon // *Chemical Communications*. – 2010. – V. 46. – P. 231-233.
118. Pandey P.A., Rochford L.A., Keeble D.S., Rourke J.P., Jones T.S., Beanland R., Wilson N.R. Resolving the Nanoscale Morphology and Crystallographic Structure of Molecular Thin Films:  $F_{16}CuPc$  on Graphene Oxide // *Chemistry of Materials*. – 2012. – V. 24. – P. 1365-1370.
119. Singh B., Ghosh S. Zinc oxide and metal phthalocyanine based hybrid P-N junction diodes // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 103. – P. 133301.
120. Lee J.U., Kim Y.D., Jo J.W., Kimb J.P., Jo W.H. Efficiency enhancement of P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells by attaching zinc phthalocyanine to the chain-end of P3HT // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – P. 17209-17218.
121. Sethuraman K., Kumar P., Santhakumar K., Ochiai S., Shin P.-K. Fluorinated Copper-phthalocyanine-based n-type Organic Field-effect Transistors with a Polycarbonate Gate Insulator // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2012. – V. 61, No. 1. – P. 113-118.
122. Shao X., Wang S., Li X., Su Z., Chen Y., Xiao Y. Single component p-, ambipolar and n-type OTFTs based on fluorinated copper phthalocyanines // *Dyes and Pigments*. – 2016. – V. 132. – P. 378-386.
123. Li L., Tang Q., Li H., Hu W. Molecular Orientation and Interface Compatibility for High Performance Organic Thin Film Transistor Based on Vanadyl Phthalocyanine // *The Journal of Physical Chemistry. B*. – 2008. – V. 112. – P. 10405-10410.
124. Dann A.J., Hoshi H., Maruyama Y. The structure and properties of phthalocyanine films grown by the molecular beam epitaxy technique. I. Preparation and characterization // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – V. 67. – P. 1371-1379.
125. Joseph B., Menon C.S. Studies on the Optical Properties and Surface Morphology of Cobalt Phthalocyanine Thin Films // *Journal of Chemistry*. – 2008. – V. 5, No. 1. – P. 86-92.
126. Zheng Y., Bekele R., Ouyang J., Xue J. Organic photovoltaic cells with vertically aligned crystalline molecular nanorods // *Organic Electronics*. – 2009. – V. 10. – P. 1621-1625.

127. Brumbach M., Placencia D., Armstrong N.R. Titanyl Phthalocyanine/C<sub>60</sub> Heterojunctions: Band-Edge Offsets and Photovoltaic Device Performance // The Journal of Physical Chemistry. C. – 2008 – V. 112. – P. 3142-3151.
128. Ye R., Baba M., Suzuki K., Mori K. Improved performance of fluorinated copper phthalocyanine thin film transistors using an organic pn junction: Effect of copper phthalocyanine film thickness // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – P. 3001-3004.
129. O’Flaherty S.M., Wiegart L., Konovalov O., Struth B. Observation of Zinc Phthalocyanine Aggregates on a Water Surface Using Grazing Incidence X-ray Scattering // Langmuir. – 2005. – V. 21. – P. 11161-11166.
130. Matsuura T., Komatsu T., Hatta E., Shimoyama Y. Enhanced Orientation in Langmuir–Blodgett Films of Tetra-*tert*-butyl Phthalocyanines // Japanese Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 39. – P. 1821-1825.
131. Rella R., Serra A., Siciliano P., Tepore A., Valli L., Zocco A. Langmuir-Blodgett Multilayers Based on Copper Phthalocyanine as Gas Sensor Materials: Active Layer-Gas Interaction Model and Conductivity Modulation // Langmuir. – 1997. – V. 13 – P. 6562-6567.
132. Emelianov I., Khatko V., Tomchenko A. An interpretation of NO response kinetics for copper phthalocyanine-based binary Langmuir–Blodgett films in the context of the gas diffusion model // Sensors and Actuators B. – 1998. – V. 47. – P. 158-163.
133. Chen Y., Bouvet M., Sizun T., Barochi G., Rossignol J., Lesniewska E. Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions // Sensors and Actuators B. – 2011. – V. 155. – P. 165-173.
134. Kolker A.M., Erokhin V., Borovkov N.Yu. Solvent-Assisted Interfacial Assembly of Copper Tetra-(*tert*-Butyl)-Phthalocyanine into Ultrathin Films // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V. 120, No. 23. – P. 12706-12712.
135. Lbova A.K., Vasiliev M.P., Gutmann E.S. Phthalocyanine and Polystyrene Film Nanocomposites // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 85, No. 3. – P. 457-461.

136. George R.D., McMillan P.F. Structure and composition of thin films of peripherally unsubstituted phthalocyanine deposited using the Langmuir-Blodgett technique // *Thin Solid Films*. – 1991. – V. 203. – P. 303-316.
137. Baker S., Petty M.C., Roberts G.G., Twigg M.V. The preparation and properties of stable metal-free phthalocyanine Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films*. – 1983. – V. 99. – P. 53-59.
138. Bottger B., Schindewolf U. Preparation and Polymorphism of Thin Films of Unsubstituted Cobalt Phthalocyanine // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 5188-5194.
139. Ogawa K., Yonehara H., Pac C. Monolayers and Multilayers of Unsubstituted Copper Phthalocyanine // *Langmuir*. – 1994. – V. 10. – P. 2068-2070.
140. Komino T., Matsuda M., Tajima H. The fabrication method of unsubstituted planar phthalocyanine thin films by a spin-coating technique // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 518. – P. 688-691.
141. Gaffo L., Zucolotto V., Cordeiro M.R., Moreira W.C., Oliveira Jr. O.N., Cerdeira F., Brasil M.J.S.P. Structural aspects of Langmuir-Blodgett and cast films of zinc phthalocyanine and zinc hexadecafluorophthalocyanine // *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515. – P. 7307-7312.
142. Bohrer F.I., Sharoni A., Colesniuc C., Park J., Schuller I.K., Kummel A.C., Trogler W.C. Gas Sensing Mechanism in Chemiresistive Cobalt and Metal-Free Phthalocyanine Thin Films // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129. – P. 5640-5646.
143. Pirriera M.D., Puigdollers J., Voz C., Stella M., Bertomeu J., Alcubilla R. Optoelectronic properties of CuPc thin films deposited at different substrate temperatures // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – V. 42. – P. 145102.
144. Senthilarasu S., Hahn Y.B., Lee S.-H. Structural analysis of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films: X-ray diffraction study // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V. 102. – P. 043512.
145. Brendel M., Krause S., Steindamm A., Topczak A.K., Sundarraj S., Erk P., Höhla S., Fruehauf N., Koch N., Pflaum J. The Effect of Gradual Fluorination on the Properties of  $F_n$ ZnPc Thin Films and  $F_n$ ZnPc/ $C_{60}$  Bilayer Photovoltaic Cells // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – V. 25. – P. 1565-1573.

146. Uno S., Hoshi H., Takezoe H., Ishikawa K. Determination Factor of Lattice Structure in Hexadecafluorovanadylphthalocyanine Epitaxially Grown on Alkali-Halide Substrates // Japanese Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 44, No. 15. – P. L461-L464.
147. Schlettwein D., Tada H., Mashiko S. Substrate-Induced Order and Multilayer Epitaxial Growth of Substituted Phthalocyanine Thin Films // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 2872-2881.
148. Cheng Z.H., Gao L., Deng Z.T., Liu Q., Jiang N., Lin X., He X.B., Du S.X., Gao H.-J. Epitaxial Growth of Iron Phthalocyanine at the Initial Stage on Au(111) Surface // The Journal of Physical Chemistry. C. – 2007. – V. 111. – P. 2656-2660.
149. Ye R., Baba M., Oishi Y., Mori K., Suzuki K. Air-stable ambipolar organic thin-film transistors based on an organic homostructure // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 86. – P. 253505.
150. Schwarze M., Tress W., Beyer B., Gao F., Scholz R., Poelking C., Ortstein K., Günther A.A., Kasemann D., Andrienko D., Leo K. Band structure engineering in organic semiconductors // Science. – 2016. – V. 352, No. 6292. – P. 1446-1449.
151. Kumar A., Brunet J., Varenne C., Ndiaye A., Pauly A. Phthalocyanines based QCM sensors for aromatic hydrocarbons monitoring: Role of metal atoms and substituents on response to toluene // Sensors and Actuators B. – 2016. – V. 230. – P. 320-329.
152. Kumar K.V.A., Raghavendra S., Rao S.V., Hamad S., Dharmaprakash S.M. Structural, linear and nonlinear optical study of zinc tetra-*tert*-butyl phthalocyanine thin film // Optik. – 2015. – V. 126. – P. 5918-5922.
153. Wöhrle D., Baziakina N., Suvorova O., Makarov S., Kutureva V., Schupak E., Schnurpfeil G. Phthalocyanine coatings on silica and zinc oxide. Synthesis and their activities in the oxidation of sulfide // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2004. – V. 8. – P. 1390-1401.
154. Wöhrle D., Suvorova O.N., Trombach N., Schupak E.A., Gerdes R., Semenov N.M., Bartels O., Zakurazhnov A.A., Schnurpfeil G., Hild O., Wendt A. Synthesis of polymeric and low molecular weight phthalocyanines from nitriles and metal carbonyls on SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> and catalytic activities in the sulfide oxidation // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2001. – V. 5. – P. 381-389.

155. Ballirano P., Caminiti R., Ercolani C., Maras A., Orru M.A. X-ray Powder Diffraction Structure Reinvestigation of the  $\alpha$  and  $\beta$  Forms of Cobalt Phthalocyanine and Kinetics of the  $\alpha \rightarrow \beta$  Phase Transition // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – V. 120. – P. 12798-12807.
156. Alessio P., de Oliveira R.F., Aoki P.H.B., Pereira J.D.A.S., Braunger M.L., Furini L.N., Vieira M., Teixeira S.R., Job A.E., Saenz C.A.T., Alves N., Olivati C.A., Constantino C.J.L. Molecular Architecture in Evaporated Films of Cobalt Phthalocyanine Electrical Properties for Devices with Distinct Structures // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – V. 12. – P. 1-11.
157. Gedda M., Subbarao N.V.V., Goswami D.K. Growth mechanism of Cobalt(II) Phthalocyanine(CoPc) thin films on SiO<sub>2</sub> and muscovite substrates // *AIP Conference Proceedings*. – 2014. – V. 1576. – P. 152-154.
158. Shihub S I., Gould R.D. Structure and Phase-Change Phenomena in Evaporated Thin Films of Cobalt Phthalocyanine // *physica status solidi (a)*. – 1993. – V. 139. – P. 129-138.
159. Hussein M.T., Nasir E.M., Kasim T., Senaed F.A. Study the Effect of Annealing Temperature on the Structural, Morphology and Electrical Properties CoPc Thin Films // *International Journal of Current Engineering and Technology*. – 2014. – V.4, No. 5. – P. 3263-3269.
160. El-Nahass M.M., El-Gohary Z., Soliman H.S. Structural and optical studies of thermally evaporated CoPc thin films // *Optics & Laser Technology*. – 2003. – V. 35. – P. 523-531.
161. Soliman H.S., El-Barry A.M.A., Khosifan N.M., El Nahass M.M. Structural and electrical properties of thermally evaporated cobalt phthalocyanine (CoPc) thin films // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2007. – V. 37. – P. 1-9.
162. Enokida T., Hirohashi R. Cobalt Phthalocyanine Crystal Synthesized at Low Temperature // *Chemistry of Materials*. – 1991. – V. 3. – P. 918-921.
163. Ashida M., Uyeda N., Suito E. Unit Cell Metastable-form Constants of Various Phthalocyanines // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1966. – V. 39, No. 12. – P. 2616-2624.
164. Vergnat C., Landais V., Legrand J.-F., Brinkmann M. Orienting Semiconducting Nanocrystals on Nanostructured Polycarbonate Substrates: Impact of Substrate

- Temperature on Polymorphism and In-Plane Orientation // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – P. 3817-3827.
165. Schünemann C., Elschner C., Levin A.A., Levichkova M., Leo K., Riede M. Zinc phthalocyanine — Influence of substrate temperature, film thickness, and kind of substrate on the morphology // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519. – P. 3939-3945.
166. Kobayashi T., Uyeda N., Suito E. The n-Donor Complex Formation and Polymorphic Transformation of Zinc Phthalocyanine in Organic Suspension Media // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1968. – V. 72, No. 7. – P. 2446-2456.
167. Iwatsu F., Kobayashi T., Uyeda N. Solvent Effects on Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1980. – V. 84. – P. 3223-3230.
168. Kempa A., Dobrowolski J. Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1988. – V. 66. – P. 2553-2555.
169. Jafari M.J., Azim-Araghi M.E., Barhemat S., Riyazi S. Effect of post-deposition annealing on surface morphology and gas sensing properties of palladium phthalocyanine thin films // *Surface and Interface Analysis*. – 2012. – V. 44. – P.601-608.
170. Gaffo L., Brasil M.J.S.P., Cerdeira F., Giles C., Moreira W.C. The effect of cyclic voltammetry on the crystalline order of PdPc thin films // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. – 2005. – V. 9. – P. 89-93.
171. Jafari M.J., Azim-Araghi M.E., Barhemat S. Effect of chemical environments on palladium phthalocyanine thin film sensors for humidity analysis // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V. 47. – P. 1992-1999.
172. Kim I., Haverinen H.M., Wang Z., Madakuni S., Kim Y., Li J., Jabbour G.E. Efficient Organic Solar Cells Based on Planar Metallophthalocyanines // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 4256-4260.
173. Azim-Araghi M.E., Karimi-Kerdabadi E., Jafari M.J. Optical and electrical properties of nanostructured heterojunction (Au|PdPc|ClAlPc|Al) and using as O<sub>2</sub> sensor // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2011. – V. 55. – P. 30203.
174. Isoda S., Hashimoto S., Ogawa T., Kurata H., Moriguchi S., Kobayashi T. Pseudomorphic Structure of Vacuum-Deposited Fluorinated

- Vanadylphthalocyanine (VOPcFx) and its Optical Absorption Spectra // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1994. – V. 247. – P. 191-201.
175. Hashimoto S., Isoda S., Kurata H., Lieser G., Kobayashi T. Molecular Orientation of Perfluoro-vanadyl-phthalocyanine Examined by Electron Energy Loss Spectroscopy // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. – 1999. – V. 3. – P. 585-591.
176. Basova T.V., Kiselev V.G., Dubkov I.S., Latteyer F., Gromilov S.A., Peisert H., Chasse T. Optical Spectroscopy and XRD Study of Molecular Orientation, Polymorphism, and Phase Transitions in Fluorinated Vanadyl Phthalocyanine Thin Films // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117, No. 14. – P. 7097-7106.
177. Lokesh K.S., Adriaens A. Synthesis and characterization of tetra-substituted palladium phthalocyanine complexes // *Dyes and Pigments*. – 2013. – V. 96. – P. 269-277.
178. Lebedeva N.Sh., Parfenyuk E.V., Malkova E.A. X-ray diffraction and IR spectral characteristics of zinc(II)tetra-*tert*-butylphthalocyanine // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2007. – V. 68. – P. 491-494.
179. Wang H., Mauthoor S., Din S., Gardener J.A., Chang R., Warner M., Aeppli G., McComb D.W., Ryan M.P., Wu W., Fisher A.J., Stoneham A.M., Heutz S. Ultralong Copper Phthalocyanine Nanowires with New Crystal Structure and Broad Optical Absorption // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4, No. 7. – P. 3921-3926.
180. Qiao X., Huang L., Zhang J., Tian H., Geng Y., Yan D. Weak Epitaxy Growth of Phthalocyanine on Inducing Layers of Fluorinated 5,5''-Bis(biphenyl-4-yl)-2,2':5',2''-terthiophene // *The Journal of Physical Chemistry. B*. – 2012. – V. 116. – P. 1812-1818.
181. de Oteyza D.G., Barrena E., Ossó J.O., Dosch H., Meyer S., Pflaum J. Controlled enhancement of the electron field-effect mobility of F<sub>16</sub>CuPc thin-film transistors by use of functionalized SiO<sub>2</sub> substrates // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – P. 183504.
182. de Oteyza D.G., Barrena E., Sellner S., Ossó J.O., Dosch H. Molecular structure and growth morphologies of pentacene/fluorinated copper-phthalocyanine heterostructures // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – P. 7525-7529.
183. de Oteyza D.G. Fluorinated copper-phthalocyanines in organic thin-films, heterostructures and 2D supramolecular assemblies: PhD thesis. – 2007.



184. de Oteyza D.G., Barrena E., Osso J.O., Sellner S., Dosch H. Thickness-Dependent Structural Transitions in Fluorinated Copper-phthalocyanine (F<sub>16</sub>CuPc) Films // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128. – P. 15052-15053.
185. de Oteyza D.G., Barrena E., Sellner S., Osso J.O., Dosch H. Role of the substrate thickness for the structural properties of organic–organic heterostructures // *Surface Science*. – 2007. – V. 601. – P. 4117-4121.
186. Vasseur K., Broch K., Ayzner A.L., Rand B.P., Cheyns D., Frank C., Schreiber F., Toney M.F., Froyen L., Heremans P. Controlling the Texture and Crystallinity of Evaporated Lead Phthalocyanine Thin Films for Near-Infrared Sensitive Solar Cells // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – V. 5. – P. 8505-8515.
187. Wang H., Zhou Y., Vellaisamy A.L R., Yan D., Zhang J., Lee C.-S. Polymorphism and electronic properties of vanadyl-phthalocyanine films // *Organic Electronics*. – 2014. – V. 15, No. 7. – P. 1586-1591.
188. Qiao X., Huang L., Chen W., Chang H., Zhang J., Yan D. High performance lead phthalocyanine films and its effect on the field-effect transistors // *Organic Electronics*. – 2012. – V. 13. – P. 2406-2411.
189. Ahn K., Kim J.B., Kim H.J., Lee H.H., Lee D.R. Critical CuI buffer layer surface density for organic molecular crystal orientation change // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – P. 035502.
190. Jalil A.R., Chang H., Bandari V.K., Robaschik P., Zhang J., Siles P.F., Li G., Bürger D., Grimm D., Liu X., Salvan G., Zahn D.R.T., Zhu F., Wang H., Yan D., Schmidt O.G. Fully Integrated Organic Nanocrystal Diode as High Performance Room Temperature NO<sub>2</sub> Sensor // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – P. 2971-2977.
191. Yoon S.M., Lou S.J., Loser S., Smith J., Chen L. X., Facchetti A., Marks T. Fluorinated Copper Phthalocyanine Nanowires for Enhancing Interfacial Electron Transport in Organic Solar Cells // *Nano Letters*. – 2012. – V. 12. – P. 6315-6321.
192. Deng L., Wang K., Zhao C.X., Yan H., Britten J.F., Xu G. Phase and Texture of Solution-Processed Copper Phthalocyanine Thin Films Investigated by Two-Dimensional Grazing Incidence X-Ray Diffraction // *Crystals*. – 2011. – V. 1. – P. 112-119.
193. Bruker AXS Inc. Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA

194. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – V. 42. – P. 339-341.
195. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal structure determination // *Acta Crystallographica*. – 2015. – V. A71. – P. 3-8.
196. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica*. – 2015. – V. C71. – P. 3-8.
197. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *Journal of Applied Crystallography*. – 1996. – V. 29. – P. 301-303.
198. Prescher C., Prakapenka V.B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration // *High Pressure Research*. – 2015. – V. 35, No. 3. – P. 223-230.
199. Rodriguez-Navarro A.B. XRD2DScan: new software for polycrystalline materials characterization using two-dimensional X-ray diffraction // *Journal of Applied Crystallography*. – 2006. – V. 39. – P. 905-909.
200. Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Parkhomenko R.G., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Hassan A.K., Basova T.V. Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, thin films and spectral properties of palladium phthalocyanines // *Dyes and Pigments*. – 2018. – V.149. – P. 348-355.
201. Wynne K.J. Crystal and Molecular Structure of Chloro(phthalocyaninato)gallium(III), Ga(Pc)Cl, and Chloro(phthalocyaninato)aluminum(III), Al(Pc)Cl // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – V. 23. – P. 4658-4663.
202. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography // *Acta Crystallographica*. – 2009. – V. D65. – P. 148-155.
203. Schuster B.-E., Basova T.V., Plyashkevich V.A., Peisert H., Chassé T. Effects of temperature on structural and morphological features of CoPc and CoPcF<sub>16</sub> thin films // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – P. 7161-7166.
204. Singh A., Kumar A., Kumar A., Samanta S., Debnath A.K., Jha P., Prasad R., Salmi Z., Nowak S., Chehimi M.M., Aswal D.K., Gupta S.K. Flexible cobalt-

- phthalocyanine thin films with high charge carrier mobility // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 101. – P. 222102.
205. Debnath A.K., Kumar A., Samanta S., Prasad R., Singh A., Chauhan A.K., Veerender P., Singh S., Basu S., Aswal D.K., Gupta S.K. Fluorinated copper-phthalocyanine/cobalt-phthalocyanine organic heterojunctions: Charge transport and Kelvin probe studies // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100. – P. 142104.
206. Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization // *Crystal Impact* – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Rathausgasse 30, D-53111 Bonn.
207. Сухих А.С., Басова Т.В., Громилов С.А. Разработка методики рентгенографического исследования тонких слоев на примере фталоцианина кобальта // *Журнал структурной химии* – 2016. – Т. 57. – №3. – С. 636-639.
208. Boultif A., Louer D. Indexing of Powder Diffraction Pattern for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method // *Journal of Applied Crystallography*. – 1991. – V. 24. – P. 987-993.
209. Visser J.W. A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – P. 89-95.
210. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. // *Journal of Applied Crystallography*. – 1985. – V. 18. – P. 367-370.
211. Sukhikh A.S., Basova T.V., Gromilov S.A. Thin layers XRD study technique on an example of cobalt tetrafluoro phthalocyanine // *Acta Physica Polonica A* – 2016. – V. 130, №4. – P. 889-891.
212. Klyamer D., Sukhikh A., Krasnov P., Gromilov S., Basova T., Morozova N. Thin Films of Fluorinated Cobalt Phthalocyanines: structural features and sensor properties // *Applied Surface Science* – 2016. – V. 372. – P. 79-86.
213. Scheidt W.R., Dow W. Molecular Stereochemistry of Phthalocyanatozinc(II) // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – V. 99, No. 4. – P. 1101-1104.
214. Kobayashi T., Uyeda N., Suito E. The n-Donor Complex Formation and Polymorphic Transformation of Zinc Phthalocyanine in Organic Suspension Media // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1968. – V.73, No. 7. – P. 2446-2456.

215. Сухих А.С., Басова Т.В., Громилов С.А. Использование данных 2D-дифрактометрии ориентированных образцов при выборе элементарной ячейки // Журнал структурной химии – 2017. – Т. 58, №5. – С. 988-998.
216. Parkhomenko R.G., Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Kadem B., Hassan A.K., Basova T.V. Thin Films of Unsubstituted and Fluorinated Palladium Phthalocyanines: Structure and Sensor Response toward Ammonia and Hydrogen // The Journal of Physical Chemistry C – 2017. – V. 121(2). – P. 1200-1209.
217. Kment S., Kluson P., Drobek M., Kuzel R., Gregora I., Kohout M., Hubicka Z. Preparation of thin phthalocyanine layers and their structural and absorption properties // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – P. 5274-5279.
218. Senthilarasu S., Hahn Y. B., Lee S.-H. Nano structure formation in vacuum evaporated zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2008. – V. 19. – P. 482-486.
219. Zanfolim A.A., Volpati D., Olivati C.A., Job A.E., Constantino C.J.L. Structural and Electric-Optical Properties of Zinc Phthalocyanine Evaporated Thin Films: Temperature and Thickness Effects // The Journal of Physical Chemistry. C. – 2010. – V. 114. – P. 12290-12299.
220. Ashida M., Uyeda N., Suito E. Unit Cell Metastable-form Constants of Various Phthalocyanines // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1966. – V.39. – P. 2616-2624.
221. Сухих А.С., Поляков М.С., Клямер Д.Д., Громилов С.А., Басова Т.В. Исследование структурных особенностей и сенсорных свойств пленок 2,9,16,23-тетра-*трет*-бутилфталоцианина цинка // Журнал структурной химии – 2017. – Т. 58, №5. – С. 1073-1081.