

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Громилов Сергей Александрович
ИНХ СО РАН

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Дроздов Юрий Николаевич
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук», г. Нижний Новгород

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Молокеев Максим Сергеевич
Обособленное подразделение «Институт физики им. Л.В. Киренского» ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск

Ведущая организация:

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
г. Новосибирск

Защита состоится «30» января 2019 г. в 12.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «6» декабря 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Фталоцианины металлов (ФМ) относятся к классу внутрикомплексных соединений с органическими лигандами и являются близкими аналогами природных соединений – порфиринов. 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 данный момент на основе тонких пленок ФМ созданы полупроводниковые диоды, органические светодиоды, солнечные батареи и полевые транзисторы. 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. Общей особенностью незамещенных и замещенных ФМ является склонность к образованию множественных полиморфных кристаллических модификаций. Другая особенность связана с тем, что при осаждении на гладкие поверхности ФМ обычно формируют ориентированные поликристаллические слои, что 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. Также серьезной проблемой исследования ФМ является крайне малое число изученных кристаллических структур.

Среди многочисленных рентгенографических методик изучения тонких поликристаллических слоев можно выделить схему с использованием скользящего рентгеновского пучка (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. Вместе с наличием 2D-детектора это позволяет рассчитывать на значительное повышение качества и информативности дифракционных данных.

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

Степень разработанности темы исследования. 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 облучения 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: **CoPcF₁₆**, **ZnPcF₁₆** и две полиморфные модификации **CuPcF₁₆**. 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 **MPcF₄**, 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 **MPcF₄** (*M*=Pd, Co, Zn) и **MPcF₁₆** (*M*=Pd, VO), пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа;

2) исследование кристаллических структур и кристаллохимический анализ;

3) реализация геометрии 2D GIXD на серийном дифрактометре, оснащенный 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 направле-

ния 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 (α -PdPc, γ -PdPc, CoPcF₄, ZnPcF₄, PdPcF₄, β -PdPcF₁₆, β -VOPcF₁₆, γ -VOPcF₁₆).

- Определен фазовый состав и другие рентгенографические характеристики образцов тонких слоев α -CoPc и CoPcF₄.

- Показано, что PVD-слои, полученные при совместном осаждении ZnPc и ZnPcF₄, являются однофазными, высокорентгенографическими и построены на основе триклинной структуры ZnPcF₄.

- Показана возможность использования данных 2D GIXD для определения ПЭЯ новых кристаллических фаз на примере тонких слоев PdPcF₄ и α -PdPcF₁₆.

- Показано, что температура подложки существенно влияет на фазовый состав и степень ориентированности PVD-слоев PdPc, PdPcF₄ и PdPcF₁₆.

- Исследован *in situ* процесс фазового перехода в тонких слоях VOPcF₁₆. 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 слоев тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина цинка (ZnPc(*t*-Bu)₄) 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 степень 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 (α -PdPc, γ -PdPc, CoPcF₄, ZnPcF₄, PdPcF₄, β -PdPcF₁₆, β -VOPcF₁₆, γ -VOPcF₁₆);
- методика, позволяющая реализовать геометрию 2D GIXD на базе серийного дифрактометра, оснащенного двухкоординатным детектором;
- данные о структурных особенностях тонких слоев CoPcF₄;
- данные о структурных особенностях тонких слоев ZnPc, ZnPcF₄ и образцов смешанного состава ZnPc/ZnPcF₄;
- данные о зависимости структуры тонких слоев PdPc, PdPcF₄ и PdPcF₁₆ от условий нанесения;
- сведения о процессах фазовых превращений в тонких слоях VOPcF₁₆ (*in situ*) и ZnPc(*t*-Bu)₄.

Личный вклад соискателя. Все работы, связанные с рентгенографическими и рентгеноструктурными исследованиями образцов (в том числе выращивание и отбор монокристаллов), выполнены соискателем с использованием рентгеновских дифрактометров Shimadzu XRD-7000, Bruker DUO и Bruker X8 APEX. Соискатель принимал участие в процессах очистки исходных продуктов синтеза и в процессах нанесения исследуемых тонких слоев на поверхности подложек. Обработка полученных дифрактометрических данных проводилась автором. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Степень достоверности 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 монокристаллической дифракции, оперирующей большими массивами автоматически измеренных экспериментальных данных, что практически полностью исключает влияние субъективной ошибки. Перед публикацией в Кембриджской кристаллографической базе данных (CCDC) корректность расшифровки кристаллических структур проверяется серией автоматических, не зависящих от действий экспериментатора, тестов.

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

Апробация работы. Материалы работы представлены на следующих конференциях: «XXIII Conference on Applied Crystallography» (Польша, 2015), «VI Международная конференция по физической химии краунсоединений, 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: литературного обзора, экспериментальной части, главы результатов и их обсуждений, заключения и выводов. Основная часть изложена на 140 страницах текста, включая 57 рисунков, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 221 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обосновывается актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна работы, её практическая значимость и изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы в области исследования кристаллической структуры незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов. Описаны стандартные методы синтеза и очистки фталоцианинов, а также способы получения монокристаллов, пригодных для структурного анализа. Приведены данные о различных полиморфных модификациях незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов, для которых известна кристаллическая структура. Также большое внимание уделено тонким слоям фталоцианинов и их структурным особенностям. Приведены методы получения тонких слоев фталоцианинов на поверхности подложки и описаны методы их рентгенографического анализа. Проведен детальный анализ зависимости фазового состава тонких пленок фталоцианинов от условий нанесения. На основании анализа литературных данных сделан вывод об актуальности темы настоящего диссертационного исследования и сформулирована цель работы.

Вторая глава разделена на три части. *В первой части* приведены методики получения монокристаллов фталоцианинов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа. Показана схема экспериментальной установки, использованной для очистки фталоцианинов методом градиентной сублимации в вакууме. Также в этой части описана методика осаждения тонких слоев фталоцианинов на поверхность подложек. *Во второй части* описана методика отбора и изучения монокристаллов ФМ на монокристалльном дифрактометре. Описана процедура подготовки поликристаллических образцов для съемки на дифрактометрах в схеме Брэгга-Бернтано и Дебая-Шерера. *В третьей части* детально описана схема съемки тонких слоев в геометрии 2D GIXD на базе монокристалльного дифрактометра, оснащенного двухкоординатным детектором и микрофокусной рентгеновской трубкой. Геометрия 2D GIXD предполагает засветку образца узким параллельным пучком рентгеновского излучения под скользким углом φ (см. рис. 1). Для установки образца разработаны специальные адаптеры. Дифрактометр оснащен штатной видеокамерой, что позволяет с приемлемой точностью выставить образец так, чтобы дифракционный пучок попадал в центр образца. Однако угол φ таким образом выставить невозможно. Гониометр Bruker DUO является четырехкратным, т.е. имеет четыре степени свободы. Для ориентирования образца были использованы две оси - φ и ω . Опираясь на эти возможности и геометрические ограничения гониометра, были подобраны два способа

крепления образца. В первом способе образец в виде фрагмента стеклянной подложки с нанесенными тонкими слоями приклеивается на торец стеклянного стержня диаметром 3мм, торцевая плоскость которого отполирована, либо наносится непосредственно на стержень (рис. 1б). В Угол падения первичного пучка на поверхность образца задается разворотом вокруг оси ω . Во втором случае образец в виде узкой стеклянной полоски крепится вертикально в специальный латунный держатель при помощи клейкой ленты (рис. 1в). Установка угла падения первичного пучка выполняется путем разворота образца вокруг оси ϕ .

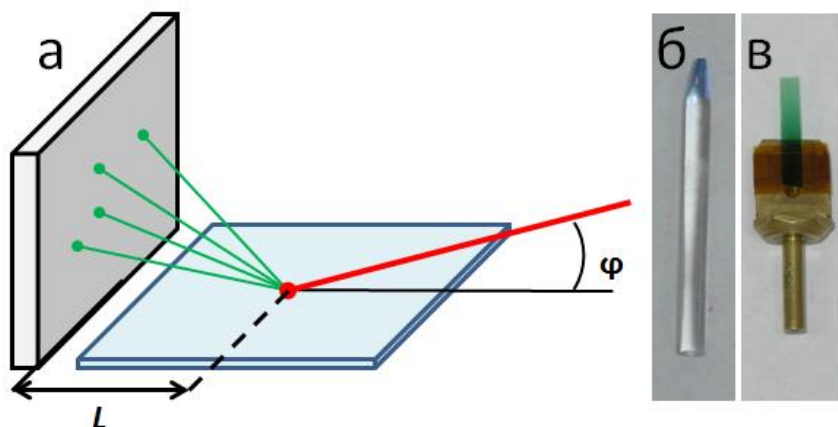


Рис.1. Геометрия съемки 2D GIXD (а) и два типа образцов, на торце стеклянного стержня (б) и в виде стеклянной пластинки закрепленной в адаптере (в).

Штатная система контроля температуры образца на дифрактометре Bruker DUO позволяет с помощью обдува сухим азотом поддерживать температуру образца в интервале от 90 до 400К. Этого не достаточно для изучения фазовых переходов в тонких слоях ФМ, которые могут происходить при температурах 500К и выше. Для решения этой проблемы был применен обдув образца с помощью термофена, который устанавливали на специальном штативе внутри защитного кожуха гониометра. Температуру образца контролировали при помощи термопары, закрепленной максимально близко к месту падения первичного пучка.

В *третьей главе* представлено описание результатов экспериментов и их обсуждение. Во-первых, определены оптимальные режимы съемки, было изучено, как форма первичного пучка и расстояние L влияют на полуширину дифракционных отражений и их интенсивность. Для обоснованного выбора L были проведены две серии съемок эталона (корундовая керамика $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NIST SRM-1976b) с использованием «pinhole»-

коллиматора диаметром (далее \varnothing) 0.25 мм и монокапиллярного фокусирующего коллиматора с $\varnothing = 0.6$ мм. Детектор был развернут на $25.57^\circ 2\theta$, таким образом линия (012) фиксировалась центральной частью детектора.

На рис. 2 приведены графики зависимости полуширины (FWHM) и интенсивности наблюдаемой линии в зависимости от L : 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. Основным параметром, определяющим получение 2D GIXD дифракционной картины, является угол θ , от которого зависит интенсивность наблюдаемой дифракционной картины и интенсивность фона от материала подложки. Для определения реального угла θ предложено использовать явление оптического отражения первичного пучка от поверхности подложки, которое проявляется в виде дополнительного рефлекса на дифракционной картине. Угловое положение этого рефлекса равно 2θ . На рис. 3а приведен пример определения зависимости углового положения отражения первичного пучка от угла разворота образца PdPcF₄. Эту зависимость можно описать линейным уравнением $\varphi_{\text{реальный}} = 1.003(3) \times \varphi_{\text{прибор}} - 0.182^\circ(8)$. В результате установлено, что в данном случае нулевым положением образца следует считать $\varphi = 0.182^\circ$.

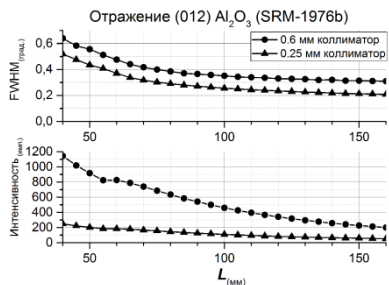


Рис. 2. Зависимость полуширины и интенсивности линии (012) корунда от расстояния до детектора L .

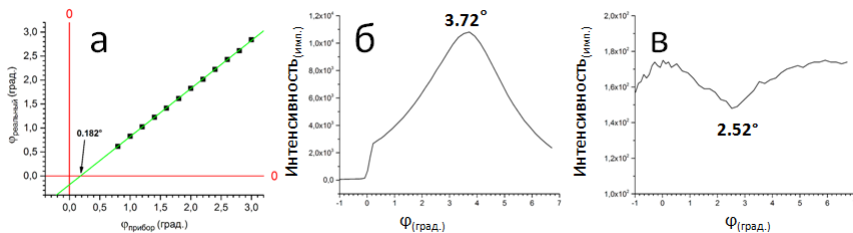


Рис. 3. Определение оптимального угла падения первичного пучка. Определение реального угла падения (а), зависимость интенсивности основного рефлекса от угла падения (б) и зависимость интенсивности фона от угла падения (в).

Найденное нулевое положение образца позволяет построить зависимость интенсивности дифракционных пятен и уровня фона от угла разворота образца (см. рис. 3б, в). Из полученных графиков видно, что интенсивность резко возрастает в области $0.2-0.3^\circ \theta$. На линейном участке от 0.3° до 3.7° происходит увеличение в 4 раза. При этом уровень фона остается практически на одном уровне. Дальнейшее увеличение ϕ приводит к уменьшению интенсивности и увеличению уровня фона.

Поскольку гониометрическая головка дифрактометра BRUKER DUO изначально предназначена для монтажа и центрирования небольших монокристаллов, возникают значительные проблемы при установке образцов тонких слоев с типичными размерами 2-5 мм. Если образец установлен корректно, то центры первичного пучка, образца и ось ϕ совпадают. В этом случае реальные координаты центра полученной дифракционной картины и расстояние до детектора совпадают с приборными значениями. Если первичный пучок попадает строго в центр образца, однако подложка расположена ближе или дальше к детектору, то это приводит к неверному значению L и, соответственно, к увеличению/уменьшению угловых положений всех наблюдаемых дифракционных пятен. В результате центр наблюдаемой дифракционной картины будет сдвинут относительно приборного нуля. На рис. 4 показана типичная 2D GIXD дифракционная картина. Из-за геометрических особенностей она имеет симметрию C_{2v} , что было использовано для коррекции неточности установки центра образца.

На 2D GIXD картине PdPcF_{16} каждому набору индексов hkl соответствует 4 симметрично связанных рефлекса (для $00l$ в данном случае два, поскольку образец имеет преимущественную ориентацию вдоль данного направления). Левая часть дифракционной картины сильно ослаблена из-за поглощения продифрагировавших лучей материалом подложки. Для определения центра дифракционной картины предложено попарно сравнивать 2θ углы для всех симметрично связанных рефлексов. Если положение центра определено корректно, то значения 2θ для каждой пары должны совпадать. После введения поправок 2D GIXD картины обрабатывали в программе XRD2DScan. На первом этапе проводили интегрирование по 2θ в узком секторе, содержащем выбранное дифракционное пятно, и определяли положение максимума. Далее для выбранного

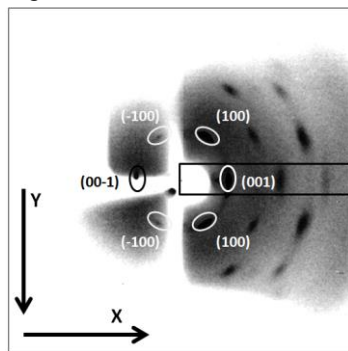


Рис. 4. Типичная 2D GIXD картина от тонких ориентированных слоев PdPcF_{16}

пятна проводили азимутальное интегрирование в интервале $\pm 0.3^\circ 2\theta$ от его максимума. Максимумы на полученном профиле азимутального распределения интенсивности 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 2θ и φ , которые описывают положение дифракционных пятен. Для симметрично связанных дифракционных пятен 2θ и φ берутся средние значения для двух пар измеренных значений.

Кристаллические структуры замещенных и незамещенных ФМ.

Пригодные для структурного анализа монокристаллы ZnPcF_4 , CoPcF_4 , PdPc , PdPcF_4 , PdPcF_{16} и VOPcF_{16} были получены методом градиентной сублимации в вакууме. Кристаллы VOPcF_{16} имели форму пластинок размером $0.1 \times 0.1 \times 0.02$ мм, кристаллы остальных соединений имели форму иголок длиной $0.2\text{--}0.5$ мм и толщиной $0.02\text{--}0.03$ мм. Все кристаллы имели синий или фиолетовый цвет с металлическим отблеском. Для определения кристаллической структуры монокристаллы отбирали в жидкой эпоксидной смоле и фиксировали на нейлоновой петле. Все съемки проведены при 150K . Полученный массив данных обрабатывали в пакете программ APEX II. Расшифровку структуры проводили в программе Olex2 v1.2.9, с использованием SHELXT-2014/5 и SHELXL-2017/1 для получения первичного решения и последующего уточнения структурной модели соответственно. ПЭЯ и детали процесса уточнения структур приведены в таблице 1. Проведенное исследование показало, что ZnPcF_4 , CoPcF_4 и PdPcF_4 являются изоструктурными. Во всех структурах молекулы упакованы в стопки, аналогично метастабильным α -фазам незамещенных фталоцианинов (пр. гр. $P-1$, $Z=1$), таких как $\alpha\text{-CoPc}$ и $\alpha\text{-CuPc}$. Для PdPc было обнаружено две кристаллические модификации, $\alpha\text{-PdPc}$ и $\gamma\text{-PdPc}$, изоструктурные $\alpha\text{-PtPc}$ и $\gamma\text{-PtPc}$ соответственно. Молекулы $\beta\text{-PdPcF}_{16}$ также упакованы стопками, но молекулы в стопке развернуты на $\sim 35^\circ$ относительно друг друга. Наконец, в кристаллах VOPcF_{16} молекулы упакованы в плотные слои. Все отобранные кристаллы VOPcF_{16} состояли из чередующихся блоков β - и γ -фаз, которые состоят из идентичных молекулярных слоев и отличаются только порядком их упаковки. Упаковка кристаллических структур показана на рис. 5.

ПЭЯ и детали уточнения кристаллических структур

Фаза	ZnPcF ₄	CoPcF ₄	PdPcF ₄	α -PdPc	γ -PdPc	β -PdPcF ₁₆	β -VOPcF ₁₆	γ -VOPcF ₁₆
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Z</i>	1	1	1	4	2	2	2	4
<i>a</i> (Å)	3.6843(5)	3.6527(3)	3.6762(3)	26.105(8)	16.621(3)	6.8332(16)	8.6565(13)	15.018(2)
<i>b</i> (Å)	12.381(2)	12.3322(7)	12.2816(9)	3.7545(11)	3.8791(8)	14.987(3)	11.4745(14)	12.139(3)
<i>c</i> (Å)	13.371(2)	13.3136(9)	13.563(1)	23.908(6)	18.045(4)	15.667(4)	14.957(2)	15.078(3)
α (°)	88.368(5)	88.737(3)	87.977(3)	90	90	64.335(7)	73.499(5)	90
β (°)	88.621(4)	89.140(4)	84.734(3)	94.042(9)	95.736(5)	80.727(8)	73.855(5)	90.145(6)
γ (°)	84.956(5)	84.889(3)	85.308(3)	90	90	79.799(7)	84.674(5)	90
Объем (Å ³)	607.18(15)	597.14(7)	607.52(8)	2337.4(11)	1157.7(4)	1416.8(6)	1368.1(3)	2748.7(9)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2 σ), %	5.19	4.33	2.60	4.62	3.20	4.79	5.12	7.32

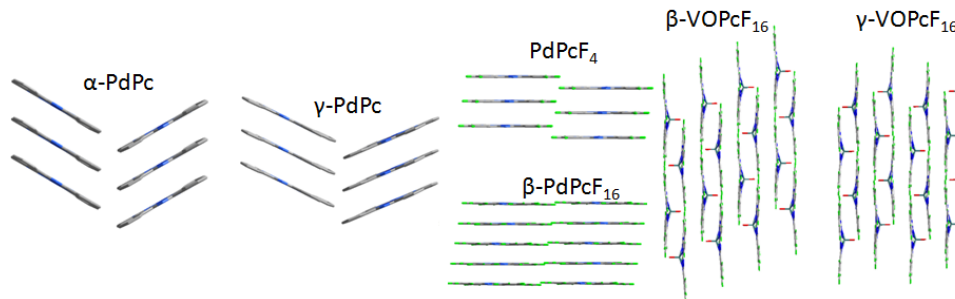


Рис. 5. Упаковки изученных кристаллических структур

Фазовый анализ тонких слоев CoPc. Для тонких слоев CoPc характерны две кристаллические модификации. α -CoPc реализуется при осаждении на подложку с температурой не выше 150° С, а β -CoPc в интервале 150-250° С. Показано, что угловое положение дифракционного пика 6.93° находится между 6.91° 2 θ (α -CoPc) и 7.07° 2 θ (β -CoPc). Таким образом, исследуемый образец может представлять собой как практически чистую α -фазу, так смесь обеих модификаций. Изучение образца в геометрии 2D GIXD (см. рис. 6) позволило однозначно утверждать, что он представляет собой именно α -фазу. Поскольку тонкие слои α -CoPc являются ориентированными, а их кристаллическая структура известна, можно определить угол наклона молекул CoPc относительно поверхности подложки 83.1°.

Исследование порошков и тонких пленок CoPcF₄ и CoPc. Сравнение дифрактограмм поликристаллического порошка CoPcF₄ с теоретическими дифрактограммами для α - и β -фаз CoPc позволило сделать вывод о том, что кристаллическая структура CoPcF₄, по-видимому, близка к α -CoPc. Данное предположение, однако, не удалось проверить напрямую, поскольку, несмотря на большое количество дифракционных пиков на дифрактограмме CoPcF₄, попытки провести индентификацию с помощью методов DICVOL04, ITO и TREOR не дали приемлемых вариантов ПЭЯ. На рис. 7 показаны дифракционные картины тонких слоев CoPcF₄ и CoPc в геометрии 2D GIXD. Сравнение дифракционных картин позволяет сделать вывод о том, что тонкие пленки CoPcF₄ и CoPc обладают сходной кристаллической структурой, поскольку взаимное расположение дифракционных пятен на обеих картинах практически идентичное.

Анализ тонких слоев ZnPc, ZnPcF₄ и слоев смешанного состава ZnPc/ZnPcF₄. Тонкие пленки ZnPc и ZnPcF₄ были нанесены на тонкие стеклянные подложки методом термического осаждения в вакууме. Тонкие слои смешанного состава (далее ZnPc/ZnPcF₄) получены путем совместного испарения смеси порошков (1:1) ZnPc и ZnPcF₄ при тех же условиях. Дифрактограмма тонких слоев, получен-

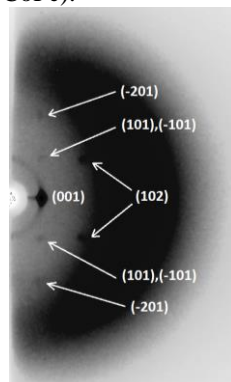


Рис. 6. 2D GIXD картина тонких слоев CoPc

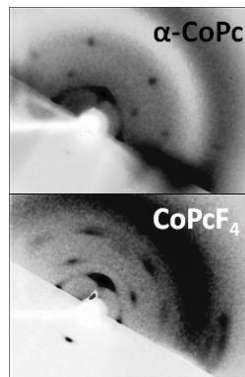


Рис. 7. Сравнение 2D GIXD картин CoPc и CoPcF₄

ных сосаждением $\text{ZnPc}/\text{ZnPcF}_4$, 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_4 . Несмотря на то, что положения дифракционных пиков на дифрактограммах тонких слоев ZnPcF_4 и $\text{ZnPc}/\text{ZnPcF}_4$ нельзя 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. 8. Дифракционная картина тонких слоев $\text{ZnPc}/\text{ZnPcF}_4$ выглядит почти так же, как и для ZnPcF_4 , но с более четкими дифракционными пятнами. Угловые положения пятен по 2θ и по ϕ совпадают с положениями пятен для ZnPcF_4 , что означает, что кристаллическая структура смешанных слоев $\text{ZnPc}/\text{ZnPcF}_4$ очень близка или идентична структуре ZnPcF_4 . Основываясь на этом выводе всем видимым дифракционным пятнам $\text{ZnPc}/\text{ZnPcF}_4$ можно присвоить индексы hkl по аналогии с ZnPcF_4 .

Индексирование порошковой дифрактограммы PdPcF_4 с использованием данных 2D GIXD. Тонкие слои PdPcF_4 наносили методом термического осаждения в вакууме. Толщина полученных слоев составляла не более 100 нм. Положения первых линий ($2\theta = 6.51^\circ$) на дифрактограммах тонких слоев и поликристаллического порошка PdPcF_4 совпадают, причем на дифрактограмме тонких слоев можно проследить 5 порядков этого отражения. Для порошковой дифрактограммы PdPcF_4 удалось определить положения максимумов 44 дифракционных пиков в интервале углов $6-40^\circ$. Попытки индексирования при помощи программы *Dicvol* дали большое (>30) количество вариантов ПЭЯ с вполне приемлемыми критериями качества. В такой ситуации невозможно однозначно сделать выбор в пользу того или иного варианта. Дополнительные данные о ПЭЯ PdPcF_4 были получены при помощи анализа взаимного расположения дифракционных пятен на 2D GIXD дифракционной картине тонких слоев PdPcF_4 , поскольку образец тонких слоев состоит из той же кристаллической фазы,

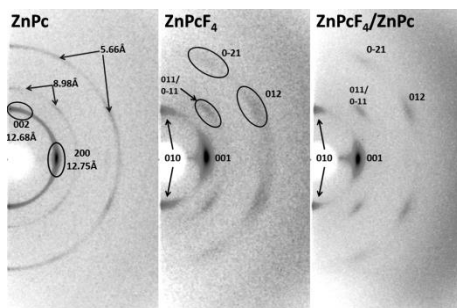


Рис. 8. 2D GIXD картины для тонких слоев ZnPc , ZnPcF_4 и $\text{ZnPc}/\text{ZnPcF}_4$.

что и поликристаллический образец. После обработки 2D GIXD дифракционной картины удалось определить значения углов φ для четырех дифракционных пятен, φ_1 - φ_4 . Путем сопоставления экспериментально определенных межплоскостных углов с рассчитанными теоретическими значениями были оставлены два подходящих варианта ПЭЯ: вариант №1 (триклинная ячейка, $a = 12.39 \text{ \AA}$, $b = 3.74 \text{ \AA}$, $c = 13.68 \text{ \AA}$, $\alpha = 84.14^\circ$, $\beta = 87.33^\circ$, $\gamma = 84.60^\circ$, $V = 630 \text{ \AA}^3$) и вариант №2 (моноклинная ячейка, $a = 12.33 \text{ \AA}$, $b = 3.61 \text{ \AA}$, $c = 13.61 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.15^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 605 \text{ \AA}^3$). Рассчитанные значения углов φ в вариантах №1 и №2 хорошо согласуются с экспериментальными данными. В такой ситуации можно воспользоваться аналогией с α -CoPc и CoPcF₄. Объем элементарной ячейки CoPcF₄ на 27 \AA^3 больше, чем у α -CoPc. Считая, что между элементарными ячейками α -PdPc и PdPcF₄ имеется такая же связь, можно ожидать, что элементарная ячейка PdPcF₄ должна быть триклинной и иметь объем $\sim 619 \text{ \AA}^3$. Таким образом, предпочтительнее выглядит вариант индицирования №1. Впоследствии ПЭЯ PdPcF₄ полученные от монокристалла (P -1, $a = 12.388 \text{ \AA}$, $b = 3.718 \text{ \AA}$, $c = 13.655 \text{ \AA}$, $\alpha = 84.21^\circ$, $\beta = 87.85^\circ$, $\gamma = 84.90^\circ$, $V = 623 \text{ \AA}^3$) хорошо совпали с выбранным вариантом индицирования.

Определение ПЭЯ кристаллической фазы по данным 2D GIXD на примере PdPcF₁₆. Анализ дифрактограммы поликристаллического образца PdPcF₁₆ указывает на то, что продукт содержит как минимум две кристаллические фазы со сравнимыми ПЭЯ. Индицирование в такой ситуации крайне затруднительно.

Вместе с тем, дифрактограмма тонких слоев PdPcF₁₆ имеет вид, характерный для однофазного ориентированного образца. Сопоставление дифрактограммы тонких слоев PdPcF₁₆ с расчетной дифрактограммой β -PdPcF₁₆ позволило сделать вывод о том, что тонкие слои состоят из кристаллической фазы, отличной от β -PdPcF₁₆. 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. 9, 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, поскольку они обладают большей точностью. Используя 9 независимых экспериментальных параметров 5 межплоскостных расстояний и 4 угла φ - были оценены 5 из 6

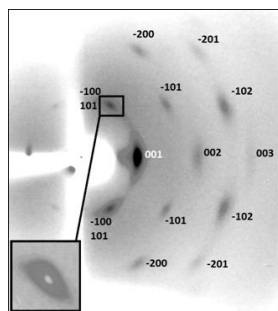


Рис. 9. 2D GIXD картина тонких слоев PdPcF₁₆

ПЭА: $a \approx 15.4$, $c \approx 16.4$, $\alpha \approx 87$, $\beta \approx 63$, $\gamma \approx 88^\circ$. Оценка параметра b не представляется возможной, поскольку все рассматриваемые дифракционные рефлексы имеют индексы вида $h0l$, т.е. не несут никакой информации о параметре b .

Сравнение морфологии тонких слоев PdPc, PdPcF₄ и PdPcF₁₆, полученных при разных условиях. Тонкие слои PdPc, PdPcF₄ и PdPcF₁₆ наносили двумя способами. Первый способ - термическое осаждение в вакууме на «холодные» подложки (температура подложек не выше 50°C), второй способ - осаждение на «горячие» подложки (температура подложек 200°C). Анализ дифрактограмм тонких слоев, полученных в геометрии Брэгга-Брентано показал, что все образцы являются высокоориентированными. При нанесении на горячие подложки на дифрактограмме PdPc появляются дополнительные пики, на дифрактограмме PdPcF₁₆ положение пиков изменяется, что указывает на возможный фазовый переход, а дифрактограмме PdPcF₄ остается неизменной. Для того чтобы получить более детальную информацию о структуре тонких слоев, все шесть образцов были исследованы в геометрии 2D GIXD (рис. 10).

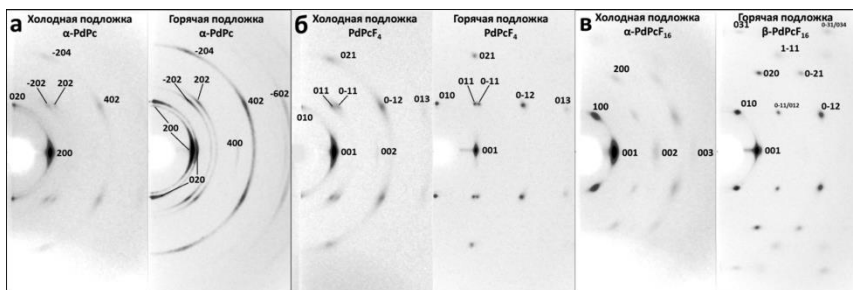


Рис. 10. 2D GIXD картины тонких слоев PdPc (а), PdPcF₄ (б) и PdPcF₁₆ (в), нанесенных на холодные и горячие подложки.

Пики (200) и (002) на дифракционной картине тонких слоев PdPc, нанесенных на «горячую» подложку, расположены строго посередине. Это говорит о том, что для тонких слоев PdPc напыленных на горячую подложку существует два направления преимущественной ориентации. Значительное уменьшение размера дифракционных пятен в образцах PdPcF₄ и PdPcF₁₆ на «горячих» подложках указывает на практически идеальную преимущественную ориентацию в этих образцах. Дополнительная информация о степени ориентации пленок была получена путем измерения азимутальных профилей самых интенсивных 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. Тонкие слои PdPc, нанесенные на «горячие» подложки, менее ориентированы (8.09° для «холодной» и 11.20° для «горячей» подложки), в то время как тонкие слои PdPcF₄ и PdPcF₁₆ значительно увеличивают степень упорядоченности (с 7.41° до 5.78° для PdPcF₄ и с 10.04° до 4.93° для PdPcF₁₆).

Наблюдение *in situ* за процессом фазового превращения в тонких слоях VOPcF₁₆. Пленки VOPcF₁₆ толщиной 120 нм были получены методом термического осаждения в вакууме, полученные в результате тонкие слои имели интенсивную зеленую окраску. После отжига в трубчатой печи при температуре 200°C в течение 24 часов окраска образца постепенно изменялась от насыщенно зеленой до насыщенно синей, что указывает на фазовый переход из α -фазы в γ -фазу. Из-за малой толщины образца для получения одной достаточно качественной дифрактограммы в схеме Брэгга-Бренгано требуется несколько часов. В таких условиях наблюдение за динамикой фазового перехода требует значительных затрат времени. Съемка в геометрии 2D GIXD фиксирует всю дифракционную картину одновременно и позволила наблюдать за фазовым переходом *in situ*.

Образцы тонких слоев VOPcF₁₆ нагревали при помощи термофена до температур 160°C и 180°C соответственно. Температуру поддерживали постоянной на протяжении всего эксперимента. Время накопления для одного кадра составляло 3 мин, что позволило за 2 часа получить 40 последовательных дифракционных картин в пределах $4\text{--}40^\circ 2\theta$. Измеряя интегральную интенсивность наиболее сильных дифракционных пиков обеих фаз (пик (001) α -фазы и пик (040) γ -фазы) на каждой из 40 дифракционных картин, можно визуализировать процесс фазового превращения для каждой выбранной температуры образца, как показано на рис. 11. Анализ полученных графиков показал, что хотя на поверхности подложки образуется некоторое количество новых кристаллитов γ -фазы, значительное количество VOPcF₁₆ становится аморфным в процессе отжига.

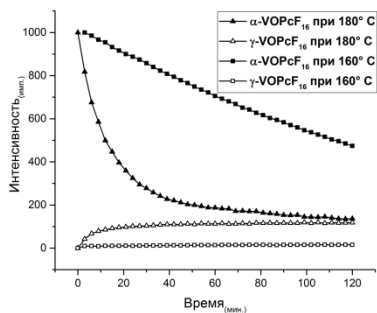


Рис. 11. Графики изменения интенсивности дифракционных пиков (001) α -фазы и (040) γ -фазы VOPcF₁₆.

Исследование характера фазового перехода в тонких слоях ZnPc(*t*-Bu)₄ в зависимости от условий нанесения. Пленки ZnPc(*t*-Bu)₄ осаждались двумя способами. В первом случае пленки были получены

методом вакуумного термического осаждения. Во втором случае пленки осаждали методом центрифугирования раствора $ZnPc(t-Bu)_4$ в дихлорметане (10 мг/мл). В обоих случаях толщина пленок составляла порядка 120-150 нм. Из анализа дифрактограмм был сделан вывод, что тонкие слои, нанесенные методом термического осаждения в вакууме, по-видимому, состоят из α -фазы, которая в процессе отжига переходит в β -фазу. Анализ дифрактограмм образца полученного центрифугированием показал практически полное отсутствие кристаллической составляющей. 2D GIXD картины тонких слоев представлены на рис. 12. Образцы тонких слоев были подвергнуты последовательному отжигу на воздухе в трубчатой печи при 150 °С, 200 °С и 250 °С. Продолжительность каждой стадии отжига составляла 3 ч. После каждой стадии отжига образцы охлаждали до комнатной температуры и проводили исследование.

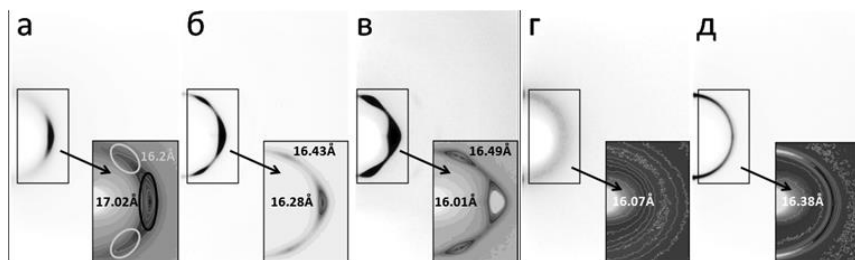


Рис.12. 2D GIXD картины пленок $ZnPc(t-Bu)_4$. Полученная термическим осаждением в вакууме: до отжига (а), после отжига при 200°С (б), после отжига при 250°С (в). Полученная центрифугированием: до отжига (г) и после отжига при 250°С (д)

Исследование образцов в геометрии 2D GIXD позволило заметно повысить качество картин и установить, что для образца полученного термическим осаждением в вакууме при отжиге происходит фазовый переход из слабоориентированной α -фазы в ориентированную β -фазу, а для образца, полученного центрифугированием происходит переход из неориентированной α -фазы в неориентированную β -фазу.

В заключении диссертационной работы кратко подведены итоги исследования, указано возможное дальнейшее развитие работы и практическое применение её результатов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены монокристаллы и проведен рентгеноструктурный анализ фталоцианинов $PdPc$, $MPcF_4$ ($M = Co, Pd, Zn$), $MPcF_{16}$ ($M = Pd, VO$). Показано, что кристаллические фазы α - $PdPc$ и γ - $PdPc$ изоструктурны к описанным в литературе α - $PtPc$ и γ - $PtPc$ соответственно, а все изученные кри-

сталлические фазы MPCF_4 ($M = \text{Co}, \text{Pd}, \text{Zn}$) изоструктурны между собой и сходны по структуре с $\alpha\text{-CuPc}$ и $\alpha\text{-CoPc}$.

2. Разработана методика рентгенографического исследования поликристаллических слоев толщиной от 10 нм и линейными размерами $\sim 5 \times 5 \text{ мм}^2$ 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 $\alpha\text{-CoPc}$ и CoPCF_4 и проведено индирование порошковой дифрактограммы CoPCF_4 . С помощью данных 2D GIXD охарактеризована (фазовый состав, ориентация молекул относительно подложки) пленка смешанного состава, полученная сосаждением смеси 1:1 мольных долей ZnPc и ZnPCF_4 .

5. На примере исследования тонких слоев PdPCF_4 показано, что данные об углах между кристаллографическими плоскостями позволяют отсеять заведомо неверные варианты при индировании дифрактограммы. Для α -фазы PdPCF_{16} 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_4 и PdPCF_{16} , полученных в разных условиях. Показано, что слои PdPc имеют лучшие характеристики при нанесении на холодную подложку, а PdPCF_4 и PdPCF_{16} – на горячую.

7. Путем применения съемки в геометрии 2D GIXD значительно уменьшено время, необходимое для получения качественной дифракто-

граммы исследуемого образца, что позволило наблюдать за достаточно быстрыми превращениями в тонких слоях VOpcF_{16} и дало возможность сравнивать характер и динамику превращений в поликристаллических слоях $\text{ZnPc}(t\text{-Bu})_4$, полученных разными методами.

8. Для ориентированных поликристаллических слоев (CoPc , CoPcF_4 , ZnPc , ZnPcF_4 , PdPc , PdPcF_4 , PdPcF_{16} , VOpcF_{16}) проведено описание структурной организации: толщина монослоя, наклон молекулы относительно выделенного кристаллографического направления и схема взаимного расположения молекул в слое.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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, No 2. – P. 1200-1209.

7. 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.

8. Sukhikh A.S., Basova T.V., Gromilov S.A. Thin layers XRD study technique on an example of cobalt tetrafluorophthalocyanine // *XXIII Conference on Applied Crystallography*. Poland, Krynica-Zdroj. 2015. P. 47-48.

9. Сухих А.С., Басова Т.В., Громилов С.А. Возможности метода 2D GIXD для характеристики фторзамещенных фталоцианинов Co(II), Pd(II), Zn(II) // VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Туапсе. 2016. С. 99.

10. Sukhikh A.S., Basova T.V., Gromilov S.A. In situ x-ray study of phase transitions in thin layers of metal phthalocyanines. // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). Новосибирск. – 2017. – С. 112.

11. Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Gromilov S.A., Basova T.V. X-ray diffraction study of phthalocyanine thin films suitable for gas sensing applications // 2018 Japan-Russia Joint Seminar «Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure». Japan, Sendai. – 2018. – P. 26.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.х.н. профессору РАН Басовой Тамаре Валерьевне и Клямер Дарье Дмитриевне за синтез исходных соединений, а также за помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

СУХИХ Александр Сергеевич

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

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 29.11.2018г.
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 265
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090