

12,16

Синтез и исследование структуры нанокompозитов на основе наночастиц никеля, диспергированных во фталоцианиновой матрице

© Н.А. Колпачева¹, Л.А. Авакян¹, А.С. Манукян², А.А. Мирзаханян², Е.Г. Шароян², В.В. Прядченко¹, Я.В. Зубавичус³, А.Л. Тригуб³, А.Г. Федоренко⁴, Л.А. Бугаев¹

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

² Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак-2, Армения

³ НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

⁴ Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: bugaev@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 6 октября 2015 г.)

Предложен метод синтеза магнитного нанокompозита, содержащего никелевые наночастицы, стабилизированные в никель-фталоцианиновой (NiPc) матрице, основанный на допировании чистого NiPc поликристаллическим порошком калия при сравнительно небольших температурах (300°C). Структурный анализ полученных наночастиц и изменений в исходной матрице NiPc проводился методами рентгеновской дифракции, рентгеновской абсорбционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что при используемой степени допирования полученные образцы K_xNiPc содержат от 9 до 18% никеля в виде магнитных металлических наночастиц со средним размером более 40 nm. Формирование наночастиц сопровождается относительной разориентацией сохранившихся молекул NiPc, при неизменной структуре каждой из молекул. В результате стабилизации никелевых наночастиц фталоцианиновой матрицей, полученные нанокompозиты приобретают сохраняющиеся во времени магнитные свойства.

Измерения XRD-профилей и Ni K-XAFS спектров синтезированных материалов выполнены на источнике синхротронного излучения в НИЦ „Курчатовский институт“ при частичной поддержке Федерального контракта 16.552.11.7003.

Работа выполнена при поддержке совместного проекта РФФИ (№ 15-52-05051 Арм_а) и Государственного комитета по науке Министерства образования и науки Армении (SCS 15 RF-085 51).

1. Введение

Наноразмерные кластеры и наночастицы переходных и благородных металлов — как внедренные в диэлектрические матрицы, так и находящиеся на их поверхности — привлекают большое внимание исследователей из-за возможности применения во многих областях, включая катализ, поверхностную рамановскую спектроскопию, создание нелинейных оптических устройств, биологических сенсоров, нитевидных нанокристаллов для волноводов, а также в солнечных батареях, светоизлучающих диодах и интегрированной оптике [1–4]. Магнитные наночастицы, стабилизированные во фталоцианиновой матрице, являются весьма многообещающими для катализа [5], оптических систем [6], микроволновых поглотителей [7]. Помимо перечисленного в работах [7,8] показано, что фталоцианиновые покрытия металлических наночастиц устойчивы к окислению. В настоящее время ведется интенсивный поиск недорогих и эффективных способов получения таких нанокompозитов. В частности, в [9–13] был предложен ряд простых и эффективных твердотельных химических методов синтеза, имеющих схожие черты с методом, используемым в настоящей работе.

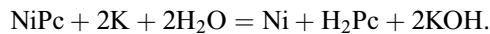
В используемом нами методе магнитные никелевые наночастицы в никель-фталоцианиновой матрице $NiPc \equiv NiN_8C_{32}H_{16}$ были синтезированы путем допирования твердого NiPc парами щелочного металла — калия (см. раздел 2). Примечательно, что температура реакции не превышала 300°C, что существенно ниже температуры, характерной для возникновения и роста наночастиц. Более подробная информация об условиях синтеза может быть найдена в работах [14,15].

Изучение структуры полученных композитных материалов проводилось с помощью хорошо апробированных методов диагностики атомного строения: 1) метода просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ); 2) метода порошковой рентгеновской дифракции (XRD), позволяющего судить о наличии и характере дальнего порядка в материале; 3) метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии, чувствительного к деталям локальной атомной структуры в окрестности поглощающего атома, в рамках которого анализировались спектры поглощения (XAFS) вблизи K-края Ni. Анализ экспериментальных XRD- и XAFS-данных, а также результаты ТЕМ-измерений приводятся в разделе 3. Краткие выводы сформулированы в разделе 4.

2. Образцы и методики исследования

Чистый (недопированный) фталоцианин никеля, использованный в настоящей работе, был синтезирован по методу Линстеда [16] с помощью фталонитрила и соответствующей соли Ni. Продукт реакции очищали химически путем промывки в кислой и щелочной среде и дважды сублимированной в вакууме при температуре 500–550°C.

Наночастицы никеля получены путем допирования поликристаллического порошка NiPc параами калия при сравнительно невысокой температуре (300°C). При этом атомы калия восстанавливают ионы Ni²⁺ в NiPc, в результате чего образуются атомы Ni, группирующиеся в никелевые кластеры и наночастицы, в соответствии со следующей реакцией:



Экспериментальные исследования показали, что порошок калия должен быть нагрет минимум до 300°C, чтобы произошло восстановление никеля калием в NiPc. Сам метод газофазного допирования фталоцианинов был подробно описан в [14,15]. В настоящей работе рассматриваются три допированных образца K_xNiPc с различным долевым содержанием *x* атомов калия (*x* = K : NiPc): полученный первоначально образец K_{2,5}NiPc со средним из рассматриваемых образцов уровнем допирования калием и полученные годом позже образцы K_{1,8}NiPc с наиболее низким и K₃NiPc с наиболее высоким содержанием калия. Сразу после приготовления образцы отжигались при температуре 280°C в течение двух часов.

XAFS-спектры над *K*-краем Ni в чистых и допированных калием образцах NiPc были измерены с использованием синхротронного излучения в НИЦ „Курчатовский институт“ (станция „Структурное материаловедение“) [17]. Ускоритель электронов Сибирь-2 работал с энергией электронов 2.5 GeV со средним значением постоянного тока 100 mA. Измерения проводились в режиме „на прохождение“ с использованием монохроматора Si (111) и двух ионизационных камер, заполненных газовой (N₂-Ar) смесью так, чтобы обеспечить 20 и 80% поглощения для *I*₀ и *I*_t соответственно. Шаг сканирования был выбран $\delta E \sim 0.3 \text{ eV}$ и $\delta k \sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ в XANES- и EXAFS-областях соответственно (XANES (X-ray absorption near edge structure) — околороговая структура рентгеновских спектров поглощения, EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) — протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения). Общее время получения одного спектра составило около 30 минут.

Рентгеновские дифракционные профили были измерены на той же экспериментальной станции. Дифракционные измерения проводились в режиме „на прохождение“ при длине волны излучения 1.072 Å с помощью детектора FujiFilm ImagePlate2D.

ТЕМ-микрофотографии образцов были получены на просвечивающем электронном микроскопе Tescnai G² Spirit, работающем с ускоряющим напряжением 120 kV.

Все три синтезированных образца K_xNiPc обладают устойчивыми магнитными свойствами (намагниченность и др.), обсуждение которых будет представлено в следующей работе.

3. Результаты

3.1. ТЕМ-измерения. На рис. 1 представлена микрофотография образца K₃NiPc, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Рисунок демонстрирует однородные области электронного рассеяния, которые можно отнести к рассеянию в никель-фталоцианиновых матрицах, находящихся в кристаллическом или аморфном состоянии.

Более темные пятна, имеющие средний линейный размер ~ 40 nm, соответствуют никелевым наночастицам, что коррелирует с приведенными на рис. 2 результатами XRD-исследования. Вставка на рис. 1 иллюстрирует распределение по размерам никелевых наночастиц в композите, полученное на основе подсчета 110 частиц в нескольких ТЕМ-изображениях.

3.2. XRD-профили. Рентгеновские дифракционные профили образцов K_xNiPc, представленные на рис. 2, демонстрируют появление двух пиков в области больших углов $2\theta > 25^\circ$, которые отсутствуют в недопированном NiPc. Сопоставление с пиками никелевой фольги позволяет заключить, что эти два пика могут быть отнесены к никелевым ГЦК-рефлексам отражения (111) и (200). Пики при углах, меньших $2\theta < 25^\circ$, присутствуют как в случае чистого NiPc, так и в случае допированных образцов, а увеличение степени допирования приводит к уширению этих пиков. Последнее с большой вероятностью означает, что матрица фталоцианина с ростом

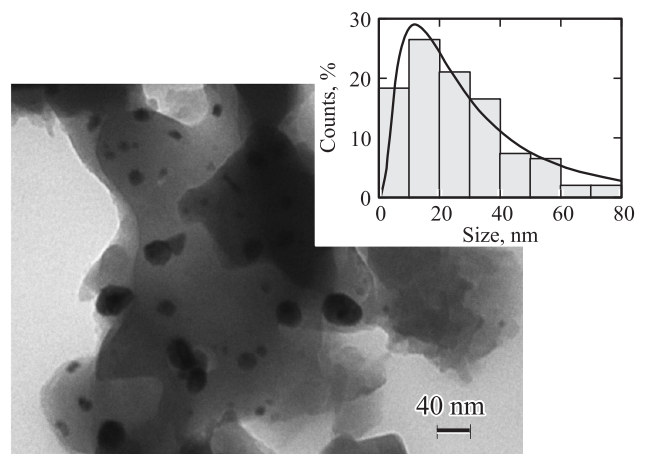


Рис. 1. ТЕМ-микрофотография образца K₃NiPc. На вставке изображена гистограмма распределения частиц по размерам, построенная по нескольким ТЕМ-изображениям.

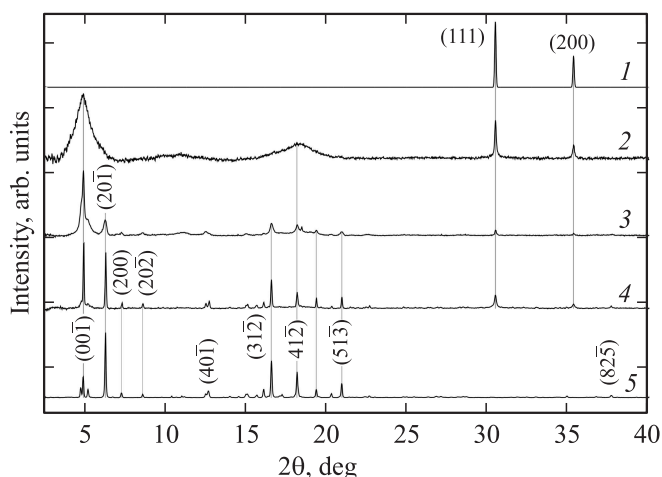


Рис. 2. Нормализованные XRD-профили. 1 — никелевая фольга (модельная кривая); 2–4 — образцы с различной степенью допирования калием: K_3NiPc (2), $K_{2.5}NiPc$ (3), $K_{1.8}NiPc$ (4); 5 — чистый NiPc. Пики идентифицированы с помощью программы FOX [18].

допирования калием становится менее упорядоченной, что приводит к увеличению ширин и исчезновению максимумов при малых углах дифракции. Поскольку чистый NiPc не демонстрирует металлических никелевых пиков, можно заключить, что наночастицы никеля действительно образуются при допировании фталоцианина калием.

Размер наночастиц никеля был оценен по ширине дифракционных пиков с использованием формулы Шеррера [19]. Одним из улучшений используемого подхода является определение ширины пика подгонкой с помощью функции Войта [20] так, что инструментальные и физические вклады в уширение линии учитываются гауссовой и лоренцевой частями и могут быть разделены. Такая подгонка проведена с использованием функции Войта, реализованной в программе Gnuplot [21]. Ширины Ni (111)-пиков допированных образцов оказались равны 0.12 , 0.13 и 0.16° , что отвечает линейным размерам кристаллитов 55 ± 5 , 51 ± 5 и 39 ± 5 nm для образцов $K_{1.8}NiPc$, $K_{2.5}NiPc$ и K_3NiPc соответственно. Полученные значения позволяют заключить, что по XRD-данным средний линейный размер образованных во фталоцианиновой матрице никелевых наночастиц составляет более 40 nm.

3.3. Анализ EXAFS-спектров. Метод EXAFS-спектроскопии был применен для подтверждения качественных выводов о структуре K_xNiPc , сделанных на основе данных TEM- и XRD-измерений, а также для получения количественных характеристик структуры этих образцов. Нормированные экспериментальные XANES-спектры в трех синтезированных образцах и их осциллирующие части $\chi(k)$, выделенные с помощью алгоритма AUTOBK пакета IFEFFIT [22], сравниваются на рис. 3 с соответствующими функциями для металлической никелевой фольги и недопированного NiPc. Сходство между

околопороговыми областями (XANES) спектров чистого и допированных образцов (рис. 3) указывает на наличие молекул NiPc во всех исследуемых образцах. Между

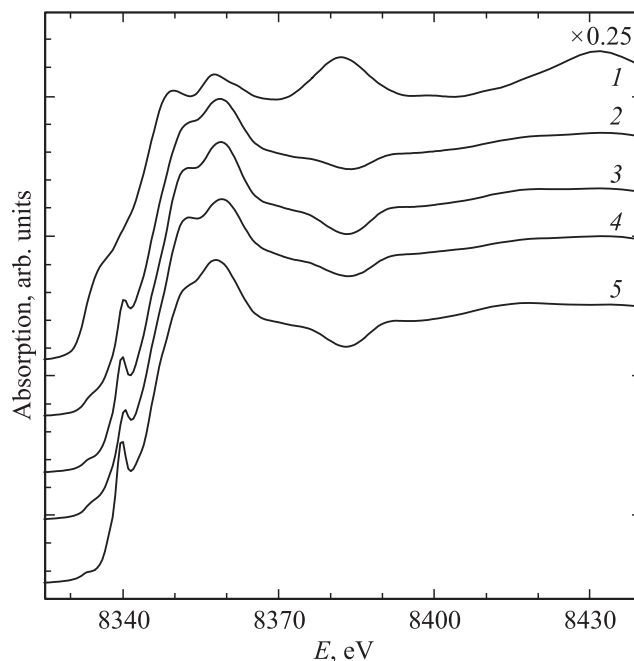


Рис. 3. Нормированные экспериментальные спектры Ni K-XANES. 1 — никелевая фольга, 2 — образец K_3NiPc , 3 — $K_{2.5}NiPc$, 4 — $K_{1.8}NiPc$, 5 — чистый NiPc. Функция $\chi(k)$ металлической фольги умножена на 0.25 для удобства представления.

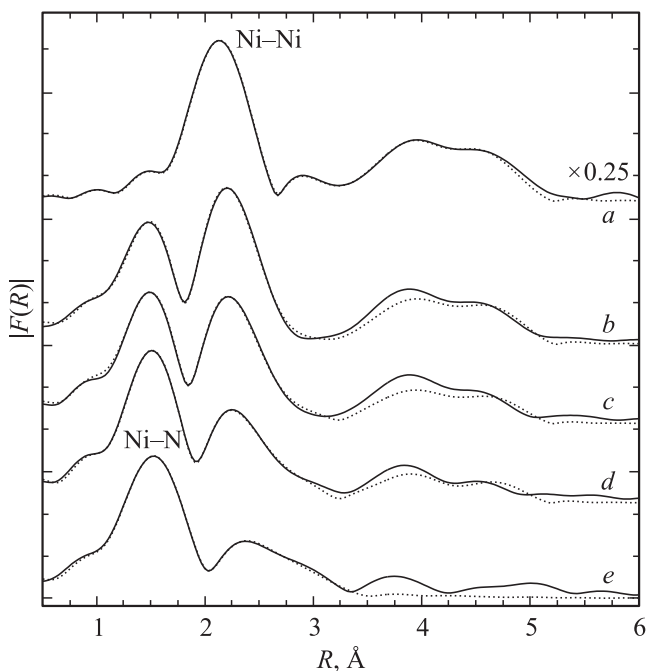


Рис. 4. Сравнение модулей Фурье-образов $|F(R)|$ экспериментальных спектров Ni K-EXAFS (сплошные кривые) с результатами фитинга (пунктир). a — никелевая фольга, b — K_3NiPc , c — $K_{2.5}NiPc$, d — $K_{1.8}NiPc$, e — чистый NiPc.

Параметры структуры ближнего окружения Ni в Ni-фольге, недопированном NiPc и K_x NiPc, полученные в результате Фурье-анализа Ni K-EXAFS (значения в скобках — справочные данные для NiPc [24] и никелевой фольги [25])

Образец	C, %	Ni в молекулах NiPc		Ni в Ni-наночастицах	
		$R(\text{Ni-N}), \text{ \AA}$	$\sigma_{\text{Ni-N}}^2, \text{ \AA}^2$	$R(\text{Ni-Ni}), \text{ \AA}$	$\sigma_{\text{Ni-Ni}}^2, \text{ \AA}^2$
Ni-фольга	—	—	—	2.490 ± 0.002 (2.489)	0.0062 ± 0.0003
K_3 NiPc	18 ± 5	1.89 ± 0.01	0.0061 ± 0.0007	2.49 ± 0.008	0.0062 ± 0.001
$K_{2.5}$ NiPc	14 ± 5	1.90 ± 0.01	0.0055 ± 0.0007	2.49 ± 0.008	0.0066 ± 0.002
$K_{1.8}$ NiPc	9 ± 3	1.89 ± 0.01	0.0048 ± 0.0004	2.48 ± 0.008	0.0061 ± 0.001
NiPc	—	1.902 ± 0.006 (1.90)	0.0050 ± 0.0002	—	—

тем из тонкой структуры XANES не следует четких признаков наличия в образцах металлической фазы никеля (наночастиц или нанокластеров). Указание на наличие таких объектов следует из сравнительного анализа Фурье-образов ($F(R)$) экспериментальных спектров Ni K-EXAFS допированных образцов, Ni-фольги и чистого NiPc (рис. 4), показывающего наличие взаимодействий Ni–Ni в $F(R)$ образцов на межатомных расстояниях $R_{\text{Ni-Ni}}$, соответствующих металлической фазе никеля.

При построении модели ближнего окружения атомов Ni, используемой для фитинга $F(R)$, было учтено, что в кристаллической структуре NiPc, изображенной на рис. 5, *c*, кратчайшее расстояние Ni–Ni составляет 4.79 \AA [24], что почти в 2 раза больше, чем длина связи Ni–Ni в никелевой фольге (2.49 \AA [25]). Благодаря такому различию оказывается возможным разделить вклады рассеяния фотоэлектрона на атомах никеля в наночастицах и молекулярном кристалле. Для получения количественной информации о структуре ближнего окружения атомов Ni в рассматриваемых образцах был выполнен анализ спектров Ni K-EXAFS, основанный на Фурье-преобразовании (ФП) экспериментальных спектров и последующем фитинге полученных $F(R)$ теоретическими функциями, соответствующими используемым моделям локальной атомной структуры образцов в окрестности атомов никеля. Амплитуды рассеяния и фазовые сдвиги для всех фотоэлектронных путей были рассчитаны в обменно-корреляционном приближении Хедина–Лундквиста с учетом полностью экранированной $1s$ -дырки на поглощающем атоме никеля [26].

ФП функций $\chi(k)$, выделенных из экспериментальных спектров Ni K-EXAFS, и фитинг их Фурье-образов $F(R)$ были выполнены с помощью кода Feffit [22]. С целью уменьшения влияния процессов многократного рассеяния на величины определяемых структурных параметров в качестве нижней границы k -интервала для ФП спектров было выбрано значение $k_{\min} = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ в соответствии с [27].

Построение модели фитинга, основанной на предположении о наличии в допированных образцах K_x NiPc как никелевых наночастиц, так и молекул исходного фталоцианина, требует предварительного рассмотрения

спектров Ni-фольги и чистого NiPc как базисных компонентов модели.

3.3.1. Ni K-EXAFS в Ni-фольге. Анализ EXAFS-спектров ГЦК-металлов в настоящее время является предметом тестирования и верификаций различных приближений. Известно, что теоретическое описание EXAFS в протяженной области шкалы расстояний R для ГЦК-металлов требует включения в фитинг нескольких координационных сфер вокруг поглощающего атома и учета некоторых процессов многократного рассеяния, особенно существенных при наличии фокусировки фотоэлектронных волн [27]. Согласие теоретических и экспериментальных функций $|F(R)|$ в протяженной области R (до $\sim 5.5 \text{ \AA}$) на рис. 4 (спектр *a*) было достигнуто при учете рассеяния на четырех ближайших сферах поглощающего атома Ni (рис. 5, *b*), дополнительно несколькими путями малократного (до третьего порядка) рассеяния. Следует, однако, подчеркнуть, что при используемом в работе выборе нижней границы k_{\min} для ФП спектров достижение высокой точности определения параметров первой координационной сферы никеля не требует учета перечисленных процессов многократного рассеяния.

Фитинг $F(R)$ был выполнен в интервале $1 < R < 5 \text{ \AA}$ с использованием фиксированных значений координационных чисел ГЦК-структуры. Использовались следующие варьируемые параметры: радиусы R_i первых четырех сфер, параметры Дебая–Валлера (ДВ) σ_i^2 , учитывающие тепловую и структурную разупорядоченность в i -й координационной сфере, а также неструктурные параметры: фактор S_0^2 , учитывающий неупругие потери на ионизируемом атоме при фотоионизации, и энергетический параметр e_0 [28]. Полученные значения параметров, приведенные в первой строке таблицы, являются физически разумными: параметр ДВ для первой сферы $\sigma_{\text{Ni-Ni}}^2 \approx 0.006 \text{ \AA}^2$ характерен для комнатной температуры [29] и, как и следовало ожидать, оказался примерно в 1.5 раза больше для более далеких сфер. Фактор S_0^2 также находится в разумных для него пределах $0.5 < S_0^2 < 1.0$ [30]. При этом радиусы координационных сфер хорошо согласуются с известными дифракционными значениями.

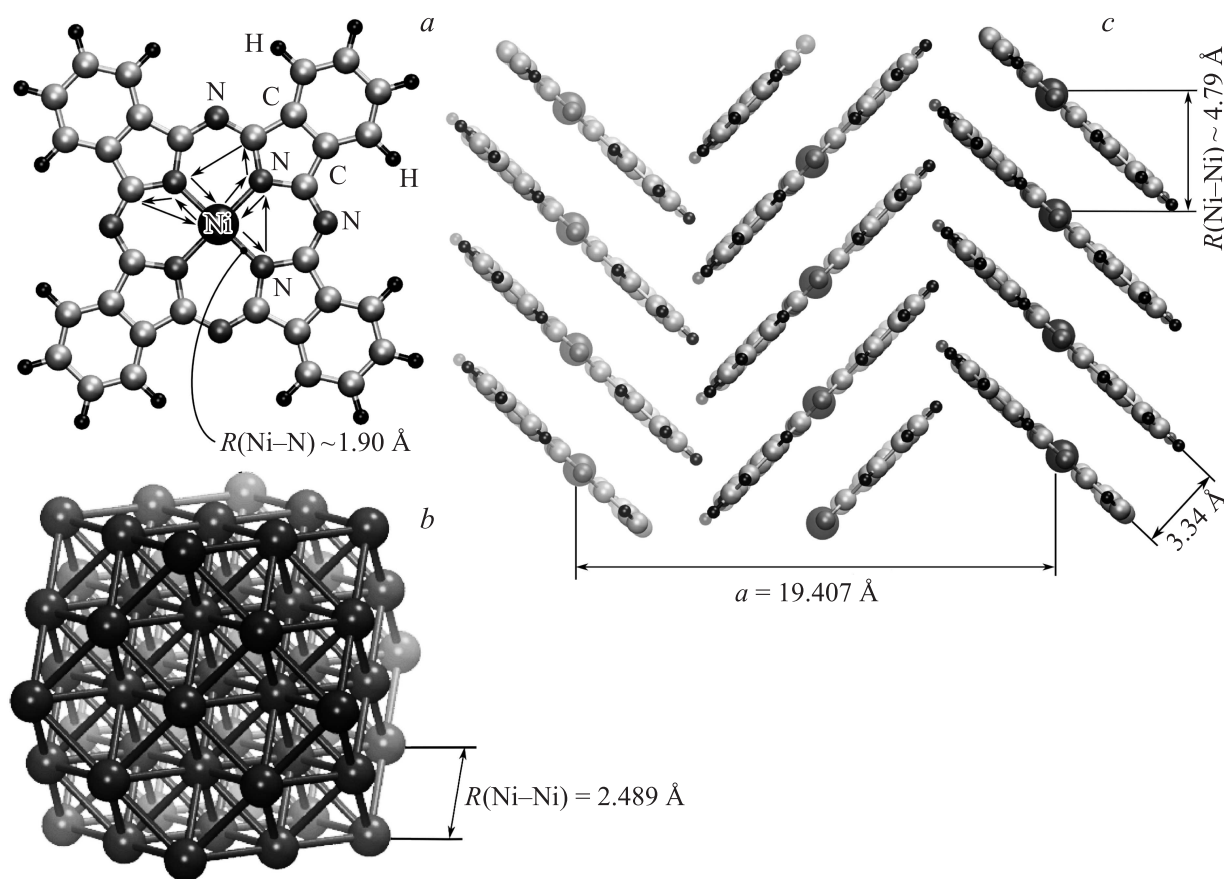


Рис. 5. Схематический вид атомных структур, построенных с помощью программы VMD [23]. *a* — молекула NiPc, *b* — четыре координационные сферы поглощающего атома Ni в никелевой фольге, которые учитывались в расчетах EXAFS, *c* — фрагмент упаковки молекул NiPc в кристалле.

3.3.2. Ni K-EXAFS в NiPc. Молекулярная кристаллическая структура фталоцианина никеля представляет собой пространственную упаковку плоских молекул с межмолекулярными расстояниями $\sim 3.5 \text{ \AA}$ [31] (рис. 5, *a, c*). Столь большое межплоскостное расстояние указывает на наличие слабой связи между отдельными молекулами, что приводит к малой жесткости связей, большим значениям параметра ДВ и, как следствие, к размытию вкладов фотоэлектронного рассеяния от соседних молекул [32]. Поэтому при построении вклада фталоцианина никеля мы ограничились рассмотрением лишь одной изолированной молекулы NiPc. Фитинг Фурье-образа $F(R)$ экспериментального спектра Ni K-EXAFS в NiPc выполнен в интервале $1.0 < R < 3.5 \text{ \AA}$ (включая три сферы и три пути малократного рассеяния, проиллюстрированные на рис. 5, *a*). Сопоставление экспериментальных и теоретических $|F(R)|$ для чистого NiPc (спектр *e* на рис. 4), а также результаты соответствующего фитинга, приведенные в последней строке таблицы, показывают, что используемая модель структуры ближнего окружения Ni в NiPc позволяет описать поведение $F(R)$ в протяженном R -интервале (до $\sim 3.5 \text{ \AA}$). При этом обеспечивается хорошее согласие значений параметров

первой координационной сферы атома Ni с имеющимися кристаллографическими данными [23,31].

3.3.3. Ni K-EXAFS в K_x NiPc. Для получения информации о структуре ближнего окружения атомов Ni в образцах K_x NiPc использовалась модель, в рамках которой было учтено, что, согласно данным XRD-измерений, часть атомов Ni остается в составе молекул NiPc, тогда как другая часть атомов Ni образует никелевые наночастицы. Обозначив вклад атомов Ni в составе молекул NiPc как $\chi_{\text{Ni-NiPc}}(k)$, а вклад наночастиц (nanoparticles, NP) — как $\chi_{\text{Ni-NP}}(k)$, можно записать результирующую осциллирующую часть $\chi(k)$ для EXAFS-спектра легированного образца в виде

$$\chi(k) = C\chi_{\text{Ni-NP}}(k) + (1 - C)\chi_{\text{Ni-NiPc}}(k), \quad (1)$$

где C — относительная концентрация поглощающих атомов Ni, входящих в состав никелевой наночастицы. Для уменьшения числа параметров, варьируемых в ходе фитинга на основе представления (1) для $\chi(k)$, использовались значения неструктурных параметров, установленные для первого и второго слагаемых при анализе соответствующих им тестовых соединений: Ni-фольги и чистого NiPc. Следует отметить, что для наблюдаемых

больших размеров никелевых наночастиц, среднее число атомов в первой координационной сфере поглощающего атома Ni будет незначительно меньше его значения в ГЦК-структуре никелевой фольги [25], что является дополнительным обоснованием возможности использования неструктурных параметров фольги при определении структурных параметров, соответствующих вкладу первого слагаемого в (1), включая концентрацию C [27]. Для второго слагаемого в (1) варьируемыми параметрами были радиус первой координационной сферы R_{Ni-N} и параметр ДВ σ_{Ni-N}^2 . Полученные по описанной методике значения параметров структуры ближнего окружения атомов Ni в никелевой фольге, NiPc и синтезированных образцах K_xNiPc приведены в таблице.

Представленные значения параметров показывают, что длины связи Ni–N в трех допированных образцах K_xNiPc остаются (в пределах погрешности) такими же, как в чистом фталоцианине. Значения параметров ДВ также меняются незначительно и соответствуют значениям при комнатной температуре [33,34] без какой-либо доли структурной разупорядоченности. Полученные результаты указывают на то, что атомная структура молекул NiPc существенно не меняется при допировании калием. Сделанный вывод вместе с результатом XRD-измерений (размывание рефлексов NiPc с увеличением числа внедренных атомов калия) позволяет заключить, что с ростом степени допирования щелочным металлом усиливается взаимная разориентация молекул NiPc при сохраняющейся структуре каждой из них. Следует также отметить, что для всех образцов K_xNiPc концентрация C атомов Ni, формирующих никелевые наночастицы, лежит в пределах 9–18%. При этом один грамм образца такого композитного материала содержит $\sim 10^{12}$ наночастиц. Соответствующее представленным в таблице значениям структурных параметров качество фитинга для образцов K_xNiPc иллюстрируется рис. 4 (спектры $b-d$).

4. Заключение

Методом газофазного допирования NiPc атомами калия при температуре 300°C получены наночастицы никеля, диспергированные в фталоцианиновой матрице, средний размер которых составляет более 40 nm.

Результаты анализа XRD-профилей и спектров Ni K-EXAFS в образцах K_xNiPc с различной степенью допирования калием ($x = 1.8, 2.5, 3.0$) показали, что с увеличением числа внедренных атомов K происходит разориентация в относительном расположении сохранившейся части молекул фталоцианина при неизменной структуре каждой из таких молекул.

Никелевые наночастицы, образовавшиеся в изучаемых материалах K_xNiPc , имеют во внутренней области характер ближнего окружения атомов Ni, соответствующий ГЦК-структуре массивного образца. Концентрация

атомов Ni, формирующих никелевые наночастицы, лежит в пределах 9–18%. Плотность таких наночастиц оказалась достаточной для появления сохраняющихся макроскопических магнитных свойств у синтезированных материалов K_xNiPc .

Список литературы

- [1] J.D. Aiken III, R.G. Finke. *J. Mol. Catalys. A* **145**, 1 (1999).
- [2] R. Reisfeld, T. Saraidarov, V. Levchenko. *Opt. Applicata* **38**, 83 (2008).
- [3] C.-J. Jia, F. Schuth. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2457 (2011).
- [4] V.V. Pryadchenko, V.V. Srabionyan, E.B. Mikheykina, L.A. Avakyan, V.Y. Murzin, Y.V. Zubavichus, I. Zizak, V.E. Guterman, L.A. Bugaev. *J. Phys. Chem. C* **119**, 3217 (2015).
- [5] C.-X. Liu, Q. Liu, C.-C. Guo, Z. Tan. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **14**, 825 (2010).
- [6] M. Idowu, T. Nyokong. *Int. J. Nanosci.* **11**, 1250 018 (2012).
- [7] J.G. Guan, W. Wang, R.Z. Gong, R.Z. Yuan, L.H. Gan, K.C. Tam. *Langmuir* **18**, 4198 (2002).
- [8] E. Antunes, N. Rapulenyane, M. Ledwaba, C. Litwinski, W. Chidawanyika, T. Nyokong. *Inorgan. Chem. Commun.* **29**, 60 (2013).
- [9] R.E. Schaak, A.K. Sra, B.M. Leonard, R.E. Cable, J.C. Bauer, Y.-F. Han, J. Means, W. Teizer, Y. Vasquez, E.S. Funck. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3506 (2005).
- [10] F. Li, X. Yu, H. Pan, M. Wang, X. Xin. *Solid State Sci.* **2**, 767 (2000).
- [11] Z. Zhang, Y. Liu, G. Yao, G. Zu, Y. Hao. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **10**, 142 (2013).
- [12] S. Zhou, Y. Li, Z. Chen, X.X. Li, N. Chen, G. Du. *Cera Int.* **39**, 6763 (2013).
- [13] K. Venta, M. Wanunu, M. Drndić. *Nano Lett.* **13**, 423 (2013).
- [14] E.G. Sharoyan, A.S. Manukyan. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **9**, 846 (2005).
- [15] L.S. Grigoryan, M.V. Simonyan, E.G. Sharoyan. Patent of USSR N 120686 (1984).
- [16] F.H. Moser, A.L. Thomas. *Phthalocyanine compounds. Monograph Ser. Reinhold Publ. Co. N.Y.* (1963). 362 p.
- [17] A.A. Chernyshov, A.A. Veligzhanin, Y.V. Zubavichus. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **603**, 95 (2009).
- [18] V. Favre-Nicolin, R. Černý. *J. Appl. Cryst.* **35**, 734 (2002).
- [19] P. Scherrer. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse* **2**, 98 (1918).
- [20] G.A. Dorofeev, A.N. Streletskii, I.V. Povstugar, A.V. Protasov, E.P. Elsukov. *Colloid J.* **74**, 675 (2012).
- [21] T. Williams, C. Kelley. *Gnuplot. An interactive plotting program. Online Manual for Version* (2007).
- [22] M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J.J. Rehr, E.A. Stern, Y. Yacoby. *Physica B* **208–209**, 154 (1995).
- [23] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. *J. Mol. Graphics* **14**, 33 (1996).
- [24] J.M. Robertson, I. Woodward. *J. Chem. Soc.* **36**, 219 (1937).
- [25] A.V. Chichagov, D.A. Varlamov, R.A. Dilanyan, T.N. Dokina, N.A. Drozhzhina, O.L. Samokhvalova, T.V. Ushakovskaya. *Cryst. Rep.* **46**, 876 (2001).
- [26] B. Ravel, M. Newville. *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).

- [27] V.V. Sraibonyan, A.L. Bugaev, V.V. Pryadchenko, A.V. Makhboroda, E.B. Rusakova, L.A. Avakyan, R. Schneider, M. Dubiel, L.A. Bugaev. *J. of Non-Cryst. Solids* **382**, 24 (2013).
- [28] D.C. Koningsberger, B.L. Mojet, G.E. van Dorssen, D.E. Ramaker. *Topics Catalys.* **10**, 143 (2000).
- [29] A.V. Poiarkova, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **59**, 948 (1999).
- [30] E.A. Stern, B.A. Bunker, S.M. Heald. *Phys. Rev. B* **21**, 5521 (1980).
- [31] N.B. McKeown. *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and Function*. Cambridge University Press (1998).
- [32] А.Л. Тригуб, Я.Ф. Аль Ансари, А.А. Велигжанин, Я.В. Зубавичус, А.А. Чернышов, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **1**, 24 (2014).
- [33] V.V. Sraibonyan, A.L. Bugaev, V.V. Pryadchenko, L.A. Avakyan, J.A. van Bokhoven, L. Bugaev. *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 470 (2014).
- [34] Л.А. Авакян, А.С. Манукян, А.А. Мирзаханян, Е.Г. Шароян, Я.В. Зубавичус, А.Л. Тригуб, Н.А. Колпачева, Л.А. Бугаев. *Опт. и спектр.* **114**, 347 (2013).