

Формирование магнитных никелевых наночастиц и изменения матрицы фталоцианина никеля при допировании натрием

© Н.А. Колпачева,^{1,4} М.В. Авраменко,¹ Л.А. Авакян,¹ Я.В. Зубавичус,²
А.А. Мирзаханян,³ А.С. Манукян,³ Э.Г. Шароян,³ Л.А. Бугаев^{1,¶}

¹ Южный федеральный университет,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

³ Институт физических исследований НАН Армении,
0203 Гитаван-2, Аштарак, Армения

⁴ Донской государственный технический университет,
344000 Ростов-на-Дону, Россия

¶ e-mail: bugaev@sfedu.ru

(Поступило в Редакцию 27 декабря 2016 г.)

Представлены результаты газофазного допирования фталоцианина никеля (NiPc) натрием с разной степенью допирования (x), выполненного при 300°C, а также результаты структурного анализа полученных образцов $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$. Для изучения строения образцов и изменений их атомной структуры в зависимости от степени допирования использовались методы просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифракции (XRD) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAFS). Определены структурные параметры связей Ni–N, Ni–C, Ni–Ni, на основании которых установлено, что при малых дозах допирования натрием имеют место локальные структурные искажения части молекул фталоцианиновой матрицы в окрестности никеля, доля которых возрастает с увеличением степени допирования от $x = 0.2$ до $x = 1$. В результате допирования изменяется характер колебаний легких атомов, что указывает на появление дополнительной электронной плотности на пяти- и шестичленных кольцах. При высокой степени допирования натрием ($x = 3$) во фталоцианиновой матрице обнаружены никелевые наночастицы со средним размером около 20 nm и продукты распада молекул. Оцененная по данным XAFS доля атомов Ni в никелевых наночастицах от общего числа атомов Ni в $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ обеспечила наличие устойчивых на воздухе комнатно-температурных магнитных свойств образца, сохраняющихся длительное время.

DOI: 10.21883/JTF.2017.10.44998.2149

Введение

Наноразмерные магнитные наночастицы атомов переходных металлов ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и др.), стабилизированные в металлфталоцианиновой матрице (MePc), представляют большой интерес в силу возможности их применения в оптико-электронных приборах, элементах органических полупроводников [1–4], в качестве нанокомпозитов для фотодинамической терапии [5], что обусловлено их способностью поглощать в ближней инфракрасной области. В последнее время тонкие пленки фталоцианинов, допированные электронами, вызывают большой интерес в молекулярной спинтронике, а также в сильно коррелированных электронных системах [6].

Магнитные свойства металлфталоцианинов, допированных щелочными металлами, изучались в работах [7–9], где было установлено, что при определенных условиях допирования образуются наночастицы металлов в матрице MePc . Формирование наночастиц никеля в матрице NiPc при различных высоких степенях допирования атомами калия было изучено в работе [10], в которой для получения наночастиц использовался метод газофазного допирования NiPc калием при 300°C.

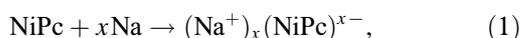
Полученные материалы K_xNiPc ($x = 1.8, 2.5, 3.2$) демонстрировали сохраняющиеся во времени магнитные свойства, которые можно было связать с образовавшимися наночастицами никеля. В то же время образцы NiPc, полученные нами при малых степенях допирования атомами щелочных металлов, также демонстрируют магнитные свойства, однако природа их происхождения остается открытой.

В настоящей работе представлены результаты газофазного допирования фталоцианина никеля NiPc натрием как с малой, так и с высокой степенью допирования, которое выполнялось при 300°C, а также результаты структурного анализа синтезированных материалов. Методика получения образцов представлена в разд. 1 вместе с использованными методами диагностики их атомного строения: просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), метода рентгеновской дифракции (XRD), рентгеновской абсорбционной спектроскопии в протяженной энергетической области (EXAFS). Использование такого подхода, сочетающего взаимодополняющие данные о синтезированном материале, полученные с помощью перечисленных методов исследования, поз-

волило установить (разд. 2) наличие локальных структурных искажений в матрице NiPc при малых дозах допирования натрием, а также появление наночастиц никеля по мере увеличения степени допирования.

1. Образцы и методы исследования

Фталоцианин никеля синтезирован методом Линстеда из фталонитрила и соли Ni [11]. Продукт реакции очищен промывкой в кислых и щелочных средах, после чего был дважды сублимирован в вакууме. Газофазное допирование [12] фталоцианина осуществлялось нагревными до 300°C парами натрия. В результате ожидается формирование анионов молекул фталоцианина, согласно схеме



где x — степень допирования ($0 < x < 3$). В случае более сильного допирования молекулы фталоцианина, как будет показано далее, разрушаются и образуются металлические наночастицы Ni. Допирование оказывается неоднородным, так что в образце могут сосуществовать области исходной фталоцианиновой матрицы, допированной матрицы и наночастиц никеля. После приготовления образцы были отожжены при температуре 280°C и промыты дистиллированной водой. Анализ элементного состава, выполненный энергодисперсионным спектрометром Inga-Energy 300, позволил установить средние значения степени допирования x трех рассматриваемых образцов: $\text{Na}_{x=0.2}(\text{NiPc})$, $\text{Na}_{x=1}(\text{NiPc})$, $\text{Na}_{x=3}(\text{NiPc})$. Каждый из рассматриваемых образцов притягивается слабым постоянным магнитом.

ТЕМ-микрофотография образца $\text{Na}_{x=3}(\text{NiPc})$, представленная на рис. 1, получена с помощью электронного микроскопа FEI Tecnai F20.

Рентгеновские дифрактограммы и спектры рентгеновского поглощения за K -краем никеля (Ni K -XAFS) для чистого NiPc и образцов, допированных натрием, были измерены на источнике синхротронного излучения в НИЦ „Курчатовский институт“ (станция „Структурное материаловедение“) (Москва). Рентгеновские дифракционные профили измерены в режиме „на прохождение“ при длине волны излучения 0.1072 nm с использованием детектора FujiFilm ImagePlate 2D. Измерения

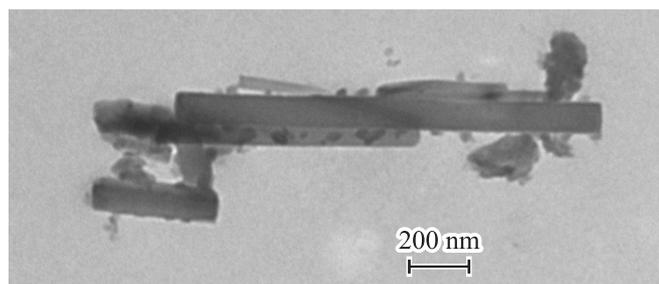


Рис. 1. ТЕМ-микрофотография образца $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$.

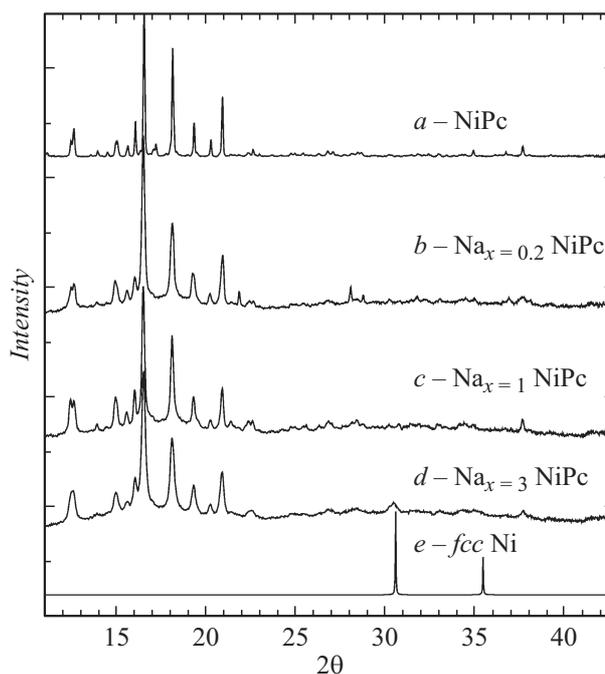


Рис. 2. XRD-профили образцов: a — чистый NiPc, b — $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, c — $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$, d — $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$, e — фольга Ni.

Ni K -XAFS-спектров выполнены в режиме „на прохождение“ с использованием монохроматора Si (111) и двух ионизационных камер. Шаг сканирования был выбран $\delta E \sim 0.3$ eV для XANES (X -ray absorption near edge structure) и $\delta k \sim 0.005$ nm⁻¹ для EXAFS (extended X -ray absorption fine structure) областей. Общее время получения одного спектра составило около 30 min.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) рассматриваемых образцов были получены в результате возбуждения колебаний аргоновым ($\lambda = 514$ nm) или гелий-неоновым ($\lambda = 633$ nm) лазером и регистрировались в геометрии обратного рассеяния спектрометром Renishaw, оснащенный CCD-детектором. В процессе измерений использовался 50-кратный объектив, фокусирующий лазерный луч на поверхности образцов в виде пятна диаметром около 2 μm .

2. Результаты и обсуждение

2.1. ТЕМ-изображения, распределение по размерам и исследование дифракции рентгеновских лучей

На рис. 1 представлена микрофотография образца $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$, полученного с помощью метода ТЕМ. Вытянутые стержни соответствуют кристаллиту (или агломератам кристаллитов) фталоцианина никеля. Более темные области с формой, близкой к сферической и средним размером ~ 20 nm, могут соответствовать наночастицам никеля.

2.2. Анализ XRD-профилей

Рентгеновские дифракционные профили образцов Na_xNiPc ($x = 0.2, 1, 3$), представленные на рис. 2 вместе с профилями недопированного NiPc и никелевой фольги, демонстрируют появление хорошо выраженного рефлекса на угле $2\theta \sim 30.5^\circ$ у образца $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$, который отсутствует у недопированного NiPc и у образцов $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$. Сопоставление с пиками никелевой фольги позволяет заключить, что этот пик может быть отнесен к Ni ГЦК рефлексу отражения (111), что является признаком формирования наночастиц никеля. Пики при углах, меньших $2\theta < 25^\circ$, присутствуют как в чистом NiPc, так и у допированных образцов, а увеличение степени допирования приводит к уширению этих пиков. Поскольку чистый NiPc не демонстрирует металлических никелевых пиков, можно заключить, что наночастицы никеля действительно образуются в NiPc при степени допирования натрием $x \sim 3$.

В табл. 1 представлены результаты полнопрофильного анализа дифрактограмм образцов, который выполнялся на основе описанного выше качественного сопоставления с модельными объектами, т.е. с учетом двух базовых структур: фталоцианина никеля ($P12_1/a1$ [13]) и наночастиц никеля ($Fm3m$ [14]). Согласно полученным результатам (табл. 1), в образцах $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$ и $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$ отсутствуют кристаллические частицы никеля, поскольку их концентрация оказывается менее погрешности ее определения. Однако в образце $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ наночастицы становятся заметными, и их доля составляет $3.0 \pm 0.3 \text{ mass.}\%$.

2.3. Результаты EXAFS

Метод EXAFS спектроскопии был применен для подтверждения качественных выводов о структуре Na_xNiPc , сделанных на основе данных ТЕМ- и XRD-измерений, а также для получения количественных характеристик структуры этих образцов. При построении моделей ближнего окружения атомов Ni, используемых для фитинга фурье-образов $F(R)$ экспериментальных Ni K-EXAFS-спектров, было учтено, что в кристаллической структуре NiPc, кратчайшее расстояние Ni–Ni составляет 0.479 nm [13], что почти в 2 раза больше, чем длина Ni–Ni-связи в никелевой фольге (0.249 nm [14]). Благодаря такому различию оказывается возможным разделить вклады рассеяния фотоэлектрона на атомах никеля в наночастицах и в молекулярном кристалле. Для получения количественной информации о структуре ближнего окружения атомов Ni в образцах был выполнен анализ Ni K-EXAFS-спектров, основанный на фурье-преобразовании (ФП) экспериментальных спектров и последующем фитинге полученных фурье-образов $F(R)$ в соответствии с методикой, предложенной в работе [15], позволяющей определять структурные параметры в условиях сильной корреляции между ними. С целью уменьшения влияния про-

цессов многократного рассеяния (MS) на величины определяемых структурных параметров, нижняя граница k -интервала для ФП спектров была выбрана на значении $k_{\min} = 0.45 \text{ nm}^{-1}$ в соответствии с работой [16].

Для получения информации о структуре ближнего окружения атомов Ni в образце $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ 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 $\text{NiPc}\chi_{\text{NiPc}}(k)$, а вклад наночастиц (nanoparticles или NP) — как $\chi_{\text{Ni-NPs}}(k)$, можно записать в рамках используемой модели функцию $\chi(k)$ для EXAFS-спектра допированного образца в виде

$$\chi(k) = C \chi_{\text{Ni-NPs}}(k) + (1 - C) \chi_{\text{NiPc}}(k), \quad (2)$$

где C — относительная концентрация поглощающих атомов Ni, которые относятся к никелевым наночастицам. Расстояние между молекулярными слоями в структуре NiPc составляет около 0.35 nm , что позволяет пренебречь вкладом межмолекулярного рассеяния и при анализе ФП Ni K-EXAFS использовать модель фитинга для $\chi_{\text{NiPc}}(k)$ в (2), включающую только одну молекулу NiPc. Для уменьшения влияния процессов многократного рассеяния фотоэлектронов на определяемые параметры первой координационной сферы фитинг в R -пространстве был выполнен в интервале $1.0 < R < 0.35 \text{ nm}^{-1}$ с помощью программного пакета IFEFFIT [17] для $F(R)$, полученной в результате ФП функции $k^2\chi(k)$ по интервалу $4.5 \leq k \leq 1.15 \text{ nm}^{-1}$. Точность структурных параметров, полученных из Ni K-EXAFS с помощью такого подхода, протестирована в работе [10] на примере спектров недопированного NiPc и Ni-фольги.

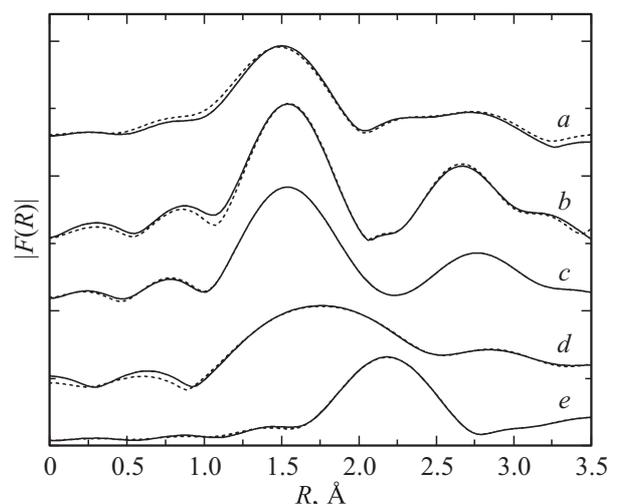


Рис. 3. Сравнение модулей фурье-образов $|F(R)|$ экспериментальных спектров Ni K-EXAFS (сплошные кривые) с результатами фитинга (пунктир). *a* — чистый NiPc, *b* — $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, *c* — $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$, *d* — $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$, *e* — никелевая фольга.

Таблица 1. Параметры кристаллических фаз в образцах Na_xNiPc с различной степенью допирования ($x = 0.2, 1, 3$), полученные в результате анализа дифрактограмм: C — весовая доля наночастиц никеля, a, b, c, β — параметры решеток, D — размер кристаллитов

Образец	$R_{wp}, \%$	Ni наночастицы			NiPc				
		$C, \text{w.}\%$	a, nm	D, nm	a, nm	b, nm	c, nm	β	D, nm
$\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$	5.8	0.4	0.374	∞	1.988	0.472	1.483	121.8°	83
$\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$	5.3	0.5	0.374	30	1.992	0.471	1.484	121.8°	118
$\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$	3.8	3.0	0.354	22	1.997	0.470	1.485	122.0°	66

Результаты обработки Ni K-EXAFS в чистом NiPc и Ni-фольге позволили выполнить структурный анализ образца $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ по формуле (2) с использованием значений неструктурных параметров (факторы S_0^2 и энергетические параметры e_0 [18]), полученных для этих эталонных образцов. Вклад никелевых наночастиц $\chi_{\text{Ni-NPs}}(k)$ в (2) включал вклады первых двух координационных сфер вокруг поглощающего атома Ni с различными параметрами: координационным числом $N_{\text{Ni-Ni}}$, радиусом координационной сферы $R_{\text{Ni-Ni}}$, параметром Дебая–Валера (ДВ) $\sigma_{\text{Ni-Ni}}^2$, учитывающим тепловую и структурную разупорядоченность. Вклад $\chi_{\text{NiPc}}(k)$ в (2) включал вклады первых трех сфер вокруг поглощающего атома Ni с варьируемыми для каждой сферы параметрами: R и σ^2 . Число N атомов в каждой оболочке фиксировалось в соответствии с дифракционными данными для недопированного NiPc, которые показывают сохранение большого числа молекул NiPc в допированном $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$. Концентрация C , характеризующая долю атомов Ni, входящих в состав Ni NPs, варьировалась как глобальный параметр. Сравнение $|F(R)|$ экспериментального Ni K-EXAFS в $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ с результатом фитинга, выполненного по описанной схеме, представлено на рис. 3, *d*, вместе с $|F(R)|$ для NiPc (рис. 3, *a*), Ni-фольги (рис. 3, *e*) и результатами их фитинга, взятыми из работы [10]. Соответствующие структурные параметры ряда ближайших к поглощающему атому Ni координационных сфер в наночастицах и в молекулах NiPc, полученные из EXAFS, представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что длины Ni–N-связей в $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ согласуются с недопированным NiPc в пределах ошибок измерений. Полученные значения параметров ДВ σ^2 для ближайших соседей Ni как в Ni-наночастицах, так и в молекулах NiPc соответствуют комнатным температурам [19]. Такое соответствие фитинга свидетельствует о том, что используемая модель, основанная на уравнении (2), верно учитывает основные типы локального окружения поглощающих атомов Ni в $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$. Представленные в табл. 2 параметры однозначно свидетельствуют о наличии наночастиц Ni в допированном образце $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ и показывают, что атомная структура оставшихся молекул NiPc существенно не изменяется при допировании натрием. Концентрация C атомов Ni, относящаяся к наночастицам Ni, составляет $\sim 60\%$.

Таблица 2. Параметры структуры ближнего окружения атомов Ni для различных фазовых состояний никеля в образце $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$. Для сравнения в круглых скобках приведены значения соответствующих параметров в недопированном NiPc и в Ni-фольге

Образец	Структурное состояние	$C, \%$	Связи	N	R, nm	σ^2, nm^2
$\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$	NiPc	40	Ni–N	4.0	0.191 (0.191)	$3 \cdot 10^{-5}$
			Ni–C	8.0	0.305 (0.295)	$4 \cdot 10^{-5}$
			Ni–N	4.0	0.318 (0.335)	$1 \cdot 10^{-5}$
NiNPs	NiNPs	60	Ni–Ni	5.4	0.257 (0.248)	$2.5 \cdot 10^{-5}$
			Ni–Ni	2.7	0.366 (0.352)	$1.8 \cdot 10^{-5}$

Аналогичный фитинг для образцов $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$ и $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$ не выявил наличие Ni–Ni-связей, что указывает на отсутствие никелевых наночастиц при данных степенях допирования этих образцов. Такой вывод подтверждается результатами XRD-анализа и ТЕМ-измерений. Между тем невысокое качество фитинга, основанного на выражении (2), в котором для воспроизведения вклада NiPc использовался только один тип Ni–N-связи, позволил предположить появление локальных искажений в первой координационной сфере Ni, состоящей из атомов N , молекул NiPc. Поэтому фитинг $F(R)$ для Ni K-EXAFS в $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$ и $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$ выполнялся с использованием $\chi_2(k)$, определенной выражением

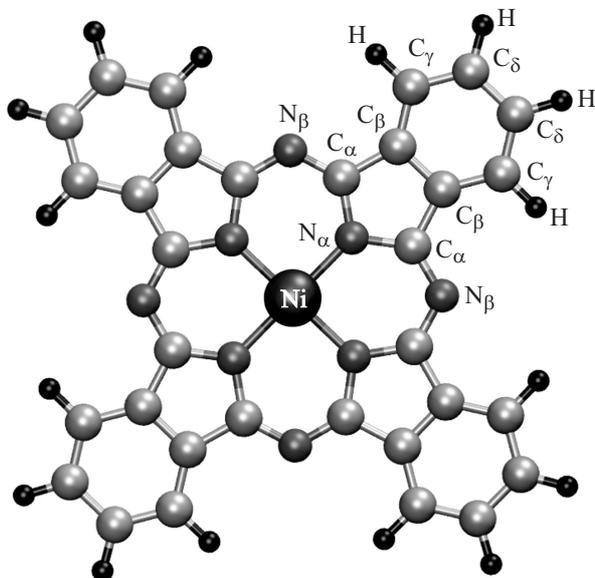
$$\chi_2(k) = C \chi_{(\text{Ni-N})1}(k) + (1 - C) \chi_{\text{NiPc}}(k), \quad (3)$$

в котором первое слагаемое $C \chi_{(\text{Ni-N})1}(k)$ соответствует искаженным структурам Ni–4N, концентрация или доля которых — C , а второе слагаемое $(1 - C) \chi_{\text{NiPc}}(k)$ — неискаженным молекулам NiPc.

Параметры структуры ближнего окружения Ni в образцах $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$ и $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$ с искаженной и неискаженной Ni–4N-структурами представлены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры структуры ближнего окружения Ni в образцах $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$ и $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$ с искаженной и неискаженной Ni–4N-структурами

Образец	Структурное состояние	C, %	Связи	N	R, nm	σ^2, nm^2
$\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$	NiPc с искаженной структурой Ni–4N	35.0 ± 5	(Ni–Ni) ₁	4.0	0.199 (0.191)	$10 \cdot 10^{-5}$
	неискаженный NiPc	65.0 ± 5	(Ni–N) ₂	4.0	0.189 (0.191)	$3 \cdot 10^{-5}$
			Ni–C	8.0	0.292 (0.295)	$4 \cdot 10^{-5}$
			Ni–N	4.0	0.331 (0.335)	$4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$	NiPc с искаженной структурой Ni–4N	45.0	(Ni–N) ₂	1.0	0.203 (0.191)	$0.3 \cdot 10^{-5}$
	Неискаженный NiPc	55.0 ± 5	(Ni–N) ₁	4.0	0.189 (0.191)	$1 \cdot 10^{-5}$
			Ni–C	8.0	0.293 (0.295)	$3 \cdot 10^{-5}$
			Ni–N	4.0	0.332 (0.335)	$2 \cdot 10^{-5}$

**Рис. 4.** Схематическое изображение структуры молекулы NiPc. Различные позиции атомов азота и углерода обозначены в соответствии с работой [20].

Отсутствие наночастиц Ni в образцах $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$ и их появление в образце $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ отчетливо наблюдается по динамике формы и положения первого главного пика на рис. 4, который сравнивает фурье-образы $|F(R)|$ осциллирующих частей $\chi(k)$ экспериментальных Ni K-EXAFS-спектров в чистом NiPc, в образцах $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ и никелевой фольге.

2.4. Результаты спектроскопии КРС

Структура молекулы NiPc схематически представлена на рис. 4. Согласно [20], симметрия данной молекулы описывается группой D_{4h} , и результат фактор-группового анализа ее нормальных колебаний может быть представлен в виде: $14A_{1g} + 13A_{2g} + 14B_{1g} + 14B_{2g} + 13E_g + 6A_{1u} + 8A_{2u} + 7B_{1u} + 28E_u$. Моды, активные в спектрах КРС, имеют симметрию A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} и E_g . При этом в работе [21] утверждается, что в спектрах КРС в интервале от 300 до 1650 cm^{-1} наблюдаются линии, соответствующие колебаниям макроциклического фталоцианинового кольца, а интенсивные линии, соответствующие колебаниям алифатических заместителей, отсутствуют. В свою очередь, колебания, в которых участвует центральный атом металла, могут наблюдаться в интервале частот около $200\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$.

На рис. 5, а, б представлены спектры КРС, полученные при длинах возбуждающего излучения 514 и 633 nm соответственно. Между полученными спектрами КРС чистого NiPc и литературными данными [21,22] имеется ряд отличий, заключающихся как в разном числе линий, так и в их положении. Эти отличия могут быть обусловлены тем, что рассматриваемые образцы являются порошками, а в указанных работах изучались пленки.

Для всех образцов и длин волн области, соответствующие колебаниям атомов никеля, оказываются практически идентичными, что не позволяет сделать вывод об искажении локальной атомной структуры напрямую. При длине волны излучения $\lambda = 514 \text{ nm}$ (рис. 5, а)

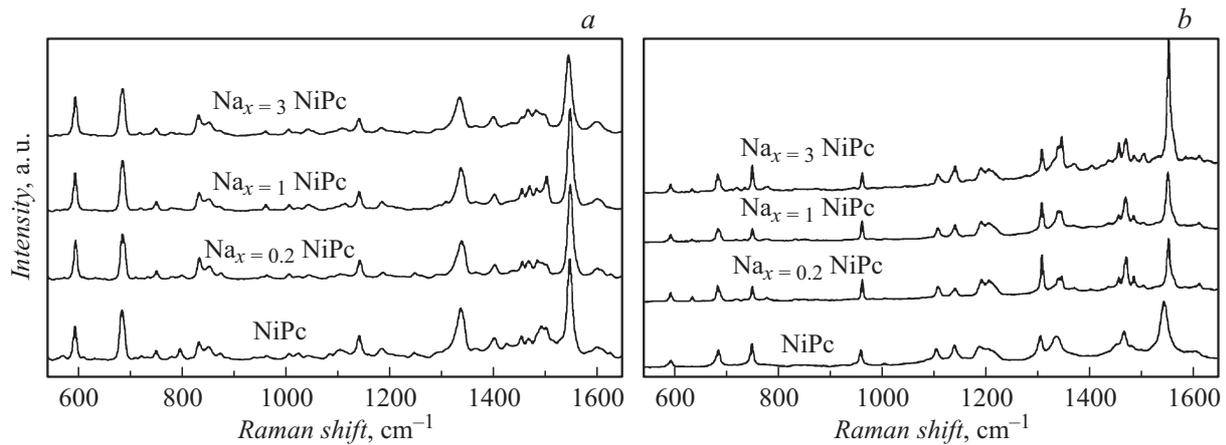


Рис. 5. Сравнение спектров КРС, полученных для образцов NiPc, $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ при различных длинах волн возбуждающего излучения: *a* — 514, *b* — 633 nm. Спектры нормированы по интенсивности линии: *a* — 593, *b* — 961 cm^{-1} .

Таблица 4. Изменения в спектрах КРС, происходящие в результате допирования фталоцианина никеля натрием. Атомы, ответственные за колебания, обозначены в соответствии с рис. 4

	$\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$	$\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$
Частотные сдвиги, cm^{-1} , (интерпретация)	1188 → 1193 (C–C, H–C–C)	1452 → 1457 ($\text{C}_\alpha\text{–N}_\beta$, $\text{C}_\alpha\text{–C}$, $\text{N}_\alpha\text{–C}_\alpha\text{–N}_\beta$, $\text{C}_\alpha\text{–N}_\beta\text{–C}_\alpha$, $\text{N}_\beta\text{–C}_\alpha\text{–C}$)
	1105 → 1108 ($\text{C}_\alpha\text{–C}$, C–C)	
	1305 → 1309 (C–C, C–C–C)	
	1467 → 1471 ($\text{C}_\alpha\text{–N}_\beta$, $\text{C}_\alpha\text{–C}$, $\text{N}_\alpha\text{–C}_\alpha\text{–N}_\beta$, $\text{C}_\alpha\text{–N}_\beta\text{–C}_\alpha$, $\text{N}_\beta\text{–C}_\alpha\text{–C}$)	
	1544 → 1552 ($\text{C}_\alpha\text{–N}_\beta$, $\text{C}_\alpha\text{–N}_\alpha$, $\text{N}_\alpha\text{–C}_\alpha\text{–N}_\beta$, $\text{C}_\alpha\text{–N}_\beta\text{–C}_\alpha$, $\text{N}_\beta\text{–C}_\alpha\text{–C}$)	
	1607 → 1612 ($\text{C}_\alpha\text{–N}_\beta$, $\text{C}_\alpha\text{–N}_\alpha$, $\text{N}_\alpha\text{–C}_\alpha\text{–N}_\beta$, $\text{C}_\alpha\text{–N}_\beta\text{–C}_\alpha$, $\text{N}_\beta\text{–C}_\alpha\text{–C}$)	
Новые линии, cm^{-1}	636	636, 723, 738, 779, 1372
Иные отличия	Линия на 1338 cm^{-1} (NiPc) в спектрах допированных образцов разделяется на две: 1340 и 1346 cm^{-1}	

в спектрах допированных образцов наблюдались лишь незначительные отличия по сравнению со спектром номинально чистого NiPc. В области 1445–1525 cm^{-1} для всех допированных образцов наблюдалось некоторое изменение профиля семейства линий. Сравнительный анализ спектров, полученных при $\lambda = 633 \text{ nm}$ (рис. 5, *b*), приведен в табл. 4. Интерпретация частотных сдвигов, наблюдаемых в полученных спектрах КРС, выполнена на основе результатов работы [20], в которой были проведены расчеты нормальных колебаний молекул металлфталоцианинов и были соотнесены все экспериментальные линии в спектрах КРС.

Перестройка интенсивностей линий и сдвиги некоторых частот позволяют зарегистрировать присутствие в образцах избыточной электронной плотности, которую можно связать с наличием электронов, присоединенных молекулами фталоцианина никеля. Тогда, согласно данным табл. 4, электроны, остающиеся в образцах после допирования их натрием, локализо-

ваны, главным образом, вблизи пятичленных циклов $\text{–N}_\alpha\text{–C}_\alpha\text{–C}_\beta\text{–C}_\beta\text{–C}_\alpha\text{–}$ (рис. 4) и шестичленных (ароматических) циклов, состоящих только из атомов углерода. Присутствие в образцах дополнительных электронов также влияет на изменение угла связи $\text{N}_\alpha\text{–C}_\alpha\text{–N}_\beta$, что проявляется в частотных сдвигах соответствующих линий. Возникновение новых линий в спектре КРС может быть объяснено либо изменением условий резонанса (главным образом, для длины волны возбуждающего излучения $\lambda = 633 \text{ nm}$), вызванным перестройкой электронной структуры молекулы, либо появлением продуктов распада молекул фталоцианина. Поскольку наиболее заметные изменения (четыре новые линии и увеличение/уменьшение интенсивности остальных линий) в спектре КРС проявляются только в образце с наибольшей концентрацией натрия, при которой образуется существенное количество наночастиц никеля, то вторая интерпретация представляется более вероятной.

Заключение

Разработана методика допирования парами натрия поликристаллических порошков NiPc при относительно низких температурах ($\sim 300^\circ\text{C}$). Просвечивающая электронная микроскопия показала, что в образце $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ присутствуют металлические наночастицы со средним диаметром $\sim 20\text{ nm}$. Сравнение рентгенограмм чистого NiPc и допированных $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ фталоцианинов показало наличие наночастиц Ni лишь в образце $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$. Наблюдается разупорядочение во взаимной ориентации различных молекул NiPc при стабильной структуре каждой молекулы. В образцах $\text{Na}_{x=0.2}\text{NiPc}$, $\text{Na}_{x=1}\text{NiPc}$ наночастиц никеля не обнаружено, но установлено наличие локальных структурных искажений в исходной фталоцианиновой матрице. Результаты анализа дифрактограмм подтверждены количественным структурным анализом образцов Na_xNiPc , выполненным с помощью Ni K-EXAFS-спектров. Обработка EXAFS позволила определить структурные параметры Ni-N-, Ni-C-, Ni-Ni-связей и установить, что в образцах Na_xNiPc с низкой степенью допирования ($x = 0.2, 1$) имеют место локальные искажения исходной фталоцианиновой матрицы, а при увеличении степени допирования до $x = 3$ в образце формируются наночастицы Ni, встроенные в матрицу NiPc. Анализ спектров КРС показал, что для слабо допированных образцов ($x = 0.2, 1$) имеется дополнительная электронная плотность на пятичленных азотно-углеродных и шестичленных ароматических кольцах фталоцианина, что проявляется в частотном сдвиге соответствующих линий. В случае сильного допирования ($x = 3$) в спектре КРС при $\lambda = 633\text{ nm}$ появляются новые линии, которые можно интерпретировать как колебания атомов C и N — продуктов распада фталоцианиновых молекул. Для образца $\text{Na}_{x=3}\text{NiPc}$ полученное из EXAFS значение параметра $C \sim 60\%$ (доля атомов Ni в никелевых наночастицах от общего числа атомов Ni в образце) позволяет заключить, что такое значение обеспечивает наличие устойчивого на воздухе комнатно-температурного ферромагнетизма, сохраняющегося длительное время.

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

Часть российских авторов выражают благодарность проекту Южного федерального университета (ВнГр-07/2017-06).

Список литературы

- [1] Aiken III J.D., Finke R.G. // J. of Mol. Cat. A: Chem. 1999. Vol. 145. P. 1–44.
- [2] Reisfeld R., Saraidarov T., Levchenko V. // Opt. Appl. 2008. Vol. 38. N 1. P. 83–92.
- [3] Jia C.-J., Schuth F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. N 7. P. 2457–2487.
- [4] Liu C.-X., Liu Q., Guo C.-C., Tan Z. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. Vol. 14. P. 825–831.
- [5] Idowu M., Nyokong T. // Int. J. Nanosci. 2012. Vol. 11. N 2. P. 1250018.
- [6] Guan J.G., Wang W., Gong R.Z., Yuan R.Z., Gan L.H., Tam K.C. // Langmuir. 2002. Vol. 18. N 11. P. 4198–4204.
- [7] Brauer B., Vaynzof Y., Zhao W., Kahn A., Li W., Zahn D.R.T., Fernandez C. de Julian, Sangregorio C., Salvan G. // J. Phys. Chem. 2009. Vol. 113. P. 4565–4570.
- [8] Schaak R.E., Sra A.K., Leonard B.M., Cable R.E., Bauer J.C., Han Y.-F., Means J., Teizer W., Vasquez Y., Funck E.S. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. N 10. P. 3506–3515.
- [9] Li F., Yu X., Pan H., Wang M., Xin X. // Sol. Stat. Sci. 2000. Vol. 2. N 8. P. 767–772.
- [10] Колпачева Н.А., Авакян Л.А., Манукян А.С., Мирзаханян А.А., Шароян Е.Г., Прядченко В.В., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Федоренко А.Г., Бугаев Л.А. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 5. С. 972–978.
- [11] Zhou S., Li Y., Chen Z., Li X.X., Chen N., Du G. // Ceramics International. 2013. Vol. 39. N 6. P. 6763–6768.
- [12] Grigoryan L., Simonyan M., Sharoyan E. Patent of USSR N 120686. 1984.
- [13] Robertson J.M., Woodward I. // J. Chem. Soc. 1937. Vol. 36. P. 219.
- [14] Chichagov A.V., Varlamov D.A., Dilanyan R.A., Dokina T.N., Drozhzhina N.A., Samokhvalova O.L., Ushakovskaya T.V. // Cryst. Rep. 2001. Vol. 46. N 5. P. 876–879.
- [15] Pryadchenko V.V., Srabionyan V.V., Mikheykina E.B., Avakyan L.A., Murzin V.Y., Zubavichus Y.V., Zizak I., Guterman V.E., Bugaev L.A. // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119. P. 3217–3227.
- [16] Srabionyan V.V., Bugaev A.L., Pryadchenko V.V., Makhiboroda A.V., Rusakova E.B., Avakyan L.A., Schneider R., Dubiel M., Bugaev L.A. // J. Non-Cryst. Sol. 2013. Vol. 382. P. 24–31.
- [17] Newville M., Ravel B., Haskel D., Rehr J.J., Stern E.A., Yacoby Y. // Physica B: Condensed Matter. 1995. Vol. 208–209. P. 154–156.
- [18] Koningsberger D.C., Mojet B.L., van Dorssen G.E., Ramaker D.E. // Topics Catalys. 2000. Vol. 10. N 3. P. 143–155.
- [19] Poiarkova A.V., Rehr J.J. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 948.
- [20] Melendres C.A., Maroni V.A. // J. Raman Spectroscopy. 1984. Vol. 15. N 5. P. 319–326.
- [21] Basova T.V., Kolesov B.A., Gürek A.G., Ahsen V. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 385. P. 246–251.
- [22] Александров И.В., Бобович Я.С., Маслов В.Г., Сидоров А.Н. // Опт. и спектр. 1974. Т. 37. Вып. 3. С. 467–475.