Комбинационное рассеяние света в органических полупроводниках на основе молекул дифталоцианина эрбия и хлорсодержащих молекул трифталоцианина лютеция и европия

© И.А. Белогорохов[¶], Д.А. Мамичев*, М.А. Дронов*, В.Е. Пушкарев*, Л.Г. Томилова*, Д.Р. Хохлов*

Государственный научный центр "Гиредмет",

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

119991 Москва, Россия

(Получена 9 декабря 2009 г. Принята к печати 14 декабря 2009 г.)

Проведено исследование спектров комбинационного рассеяния света в полупроводниковых структурах на основе молекул дифталоцианина эрбия и хлорзамещенных молекул трифталоцианина европия и лютеция при возбуждении Ar⁺-лазером с длиной волны 514 нм. Получена информация о спектральном положении максимумов интенсивности комбинационного рассеяния, характеризующих вибронные состояния основных молекулярных групп, образующих полупроводник. Обнаружены спектральные линии комбинационного рассеяния, не соответствующие известным вибронным состояниям основных молекулярных групп фталоцианина, в диапазонах 100–500 и 500–900 см⁻¹. Показано, что в спектрах трифталоцианина некоторые линии комбинационного рассеяния имеют сложную структуру и смещены на несколько обратных сантиметров относительно характерных линий молекулярных групп.

1. Введение

В настоящее время органические молекулярные структуры широко используются в электронике, например при создании тонкопленочных транзисторов и газовых сенсоров [1-10]. В частности, молекулярные комплексы на основе фталоцианина часто применяются при разработке органических полупроводниковых приборов на основе эффекта поля [11-13]. Особая ценность соединений металлфталоцианинов заключается в том, что они обладают очень высокой термической и химической устойчивостью — на воздухе практически не разрушаются вплоть до температур 400–500°C, а в вакууме не разлагаются до 900°C. Они не взаимодействуют с сильными кислотами и сильными основаниями, а также обладают значительным оптическим поглощением в видимой области спектра.

Одними из наиболее интересных объектов для исследования являются металлфталоцианиновые комплексы (PcM), содержащие атом эрбия в качестве комплексообразователя. Интерес к указанным материалам возник вследствие того, что атомы эрбия поглощают электромагнитное излучение на длине волны 1480 нм и излучают на длине волны около 1500 нм. Этот диапазон частот совпадает с максимумом пропускания оптоволоконных систем на основе двуокиси кремния.

Существуют также более сложные молекулярные комплексы на основе молекул фталоцианина, такие, в которых один ион комплексообразователя находится между плоскопараллельными молекулами органических лигандов. Наиболее яркими представителями таких молекул являются комплексы ди- и трифталоцианина. Физические свойства полупроводников на основе молекул трифталоцианина мало изучены. Целью данной работы является изучение колебательных состояний в органических полупроводниковых структурах на основе фталоцианиновых комплексов.

Исследованные образцы и методика эксперимента

Сэндвичеобразные структуры типа бутилзамещенных дифталоцианина эрбия получались согласно методу высокотемпературного темплатного синтеза в расплаве фталодинитрила [17]. Молекулярные структуры типа трифталоцианина с несимметричным распределением электронной плотности были получены согласно схеме, описанной в работе [18]. Для удобства восприятия данных структурная формула исследуемых молекулярных комплексов фталоцианинов представлена на рис. 1 и 2.



Рис. 1. Структурная формула дифталоцианина эрбия.

¹¹⁹⁰¹⁷ Москва, Россия



Рис. 2. Структурная формула хлорзамещенного трифталоцианина европия и лютеция с бутильными периферийными заместителями. Для удобства восприятия атомы водорода на периферии молекулы не показаны.

Положение периферийных молекул на рисунках не показано. В качестве молекул периферийных заместителей в данной работе использовались бутильные радикалы.

Готовые молекулярные комплексы наносились на кварцевые подложки методом центрифугирования (spincoating). При этом толщина получившихся пленок составила 50 мкм.

Вибронные свойства органических полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС). Регистрация спектров КРС при возбуждении излучением на длине волны 514 нм (Аг⁺-лазер) осуществлялась на микрорамановском спектрометре Horiba Jobin-Yvon T64000. Спектральное разрешение по волновым числам составляло 1 см⁻¹. Для измерений КРС использовалась геометрия обратного рассеяния света при падении излучения нормально к поверхности образца. Измерения проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектральные зависимости сигнала КРС в органических полупроводниковых структурах на основе фталоцианиновых комплексов в спектральной области от 1650 до 1000 см⁻¹ представлены на рис. 3, 4.

В области волновых чисел 1600 см⁻¹ наблюдаются пики, отвечающие валентным колебаниям бензольных колец. Эти особенности проявляются в спектральных зависимостях сигнала КРС для органической полупроводниковой структуры на основе бутилзамещенного фталоцианина эрбия в виде максимумов на 1613, 1599

Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып. 8

и 1588 см⁻¹ (рис. 3, *a*, кривая *I*) [19,20]. Максимум на 1599 см⁻¹ может иметь 2 составляющие, что возможно благодаря близкому расположению еще одной моды колебаний бензольных колец в области 1598 и 1600 см⁻¹.

При усложнении молекулярной структуры фталоцианиновых комплексов, формирующих полупроводниковую структуру, сопровождающемся добавлением второго комплексообразователя и третьего фталоцианинового кольца, содержащего атомы хлора на периферии, в спектре КРС появляется несколько новых максимумов, характеризующих валентные колебания бензольных колец. Указанные максимумы обнаружены на 1610, 1608, 1590, 1588 и 1579 см⁻¹ (рис. 3, *a*, кривая 2) [19]. Здесь следует отметить, что линия на 1579 см⁻¹ в спектро-



Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света органических полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в областях: a — от 1400 до 1650 см⁻¹; b — от 1150 до 1420 см⁻¹. Кривые l — дифталоцианин эрбия, кривые 2 — трифталоцианин европия и лютеция с несимметричным распределением электронной плотности.

скопических таблицах фталоцианиновых соединений не представлена [19–21]. В спектре КРС дифталоцианина эрбия на 1513 см⁻¹ (рис. 3, *a*, кривая *1*) присутствует пик, характеризующий колебания мезоатомов азота [19].

В случае структуры, состоящей из трифталоцианина европия и лютеция с неравномерным распределением электронной плотности, в указанном диапазоне расположен максимум на $1510 \,\mathrm{cm}^{-1}$, также, по всей видимости, характеризующий колебания мезоатомов азота. Смещение пика, вероятно, происходит вследствие изменения структурного состава молекулы фталоцианинового комплекса. В то же время происхождение данного максимума может быть и результатом сложения менее интенсивного пика в области $1516 \,\mathrm{cm}^{-1}$ и смешанной моды валентных колебаний пиррольного кольца и мезоатомов азота, расположенной на $1507 \,\mathrm{cm}^{-1}$ [19] (рис. 3, *a*, кривая 2). В случае дифталоцианина эрбия на $1412 \,\mathrm{cm}^{-1}$ (рис. 3, *a*, кривая 1) присутствует пик, характеризующий валентные колебания изоиндольной группы [21].

В случае структуры, состоящей из трифталоцианина европия и лютеция с неравномерным распределением электронной плотности, в диапазоне $1400-1500 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются 3 максимума сигнала КРС, расположенных на 1426, 1450 и 1463 см⁻¹ (рис. 3, *b*, кривая 2). Согласно [19,21], все 3 максимума отвечают валентным колебаниям изоиндольной группы.

В области от 1280 до 1420 см⁻¹ (рис. 3, b) в спектре КРС ди- и трифталоцианина имеется четкий максимум на 1398 см⁻¹ (рис. 3, b, кривая I), также отвечающий валентным колебаниям изоиндольной группы [21]. В области 1314 и 1344 см⁻¹ (рис. 3, b, кривая I) наблюдаются максимумы сигнала КРС, отвечающие колебаниям углерод-водородных групп [22] и колебаниям пиррольного кольца [23]. В случае трифталоцианина европия и лютеция группа изоиндола проявляет себя и на 1384 см⁻¹ [22]. Пик, приходящийся на 1330 см⁻¹, характеризует колебания двойной связи пиррольного кольца -C = C - [19]. Эта же мода колебаний отвечает за расположение пика КРС в области 1356 см⁻¹ [23]. Максимум на 1295 см⁻¹ (рис. 3, b, кривая 2), отвечает колебаниям углерод-водородных групп [21].

В области от 1150 до 1300 см⁻¹ (рис. 3, *b*) в спектре КРС дифталоцианина эрбия присутствуют 2 максимума на 1216 и 1298 см⁻¹ (рис. 3, *b*, кривая *1*), соответствующие колебаниям углерод-водородных групп [19,21]. В случае полупроводниковой структуры, состоящей из трифталоцианина европия и лютеция с неравномерным распределением электронной плотности, в диапазоне 1150-1300 см⁻¹ присутствует несколько мод колебаний, дающих линии максимальной интенсивности в спектре КРС (рис. 3, b, кривая 2). Координаты наблюдаемых максимумов КРС следующие: 1285, 1248, 1256, 1260, 1207, 1198 и 1196 см⁻¹. Первый из зарегистрированных максимумов можно отнести к валентным колебаниям углерод-водородных групп [22]. Линия на 1248 см⁻¹ пока что остается нерасшифрованной, хотя в работах по спектроскопии фталоцианиновых соединений [19-23] говорится о присутствии данной линии в спектральных зависимостях сигнала КРС фталоцианиновых комплексов. Максимумы на 1256 и $1260 \,\mathrm{cm}^{-1}$ характеризуют колебательные уровни энергии углерод-водородных групп [19,22]. Линии КРС, расположенные на 1207, 1198 и 1196 см⁻¹, можно также отнести к модам валентных колебаний, соответствующих углерод-водородным группам [19], но в этом же диапазоне могут находиться максимумы КРС, чье происхождение обусловлено сложными колебаниями двойных углеродных связей в пиррольном кольце и валентными колебаниями бензольных колец [21]. Также в спектре структуры на основе трифталоцианина европия и лютеция в области от 1150 до 1300 см⁻¹ присутствуют линии на 1188 и 1165 см^{-1} (рис. 3, *b*, кривая 2), также отвечающие углерод-водородным группам [23]. В отношении линии на 1188 см^{-1} следует отметить то обстоятельство, что в ее состав могут входить несколько менее интенсивных мод, чье спектральное положение приходится на 1185 или 1190 см⁻¹.

В спектральной области от 1000 до 1150 см⁻¹ (рис. 4, *a*) наблюдаются серии линий КРС, описывающие колебательные уровни энергии структуры на основе фталоцианиновых комплексов.

В случае дифталоцианина эрбия в указанной области видны следующие максимумы сигнала КРС: 1119, 1100, 1056, 1064 и 1038 см⁻¹ (рис. 4, *a*, кривая 1). Как показано в работах по спектроскопии фталоцианиновых соединений [19,21], все 5 максимумов сигнала КРС можно отнести к валентным колебаниям углерод-водородных групп, входящих в состав молекулы и располагающихся в структуре периферийных заместителей. В случае рассматриваемых полупроводниковых структур в качестве молекулярных групп, расположенных по краям фталоцианинового кольца, использовалась бутильная группа как для структур типа дифталоцианин эрбия, так и для трифталоцианиновых структур, содержащих европий и лютеций. В интервале 1010-1080 см⁻¹ также располагаются пики КРС на 1016, 1043, 1071 и 1083 см⁻¹. Указанные максимумы сильно уширены и имеют низкое значение интенсивности при используемом источнике возбуждения. Однако, как показано в работе [19], в области 1042 см⁻¹ проявляются колебания углеродводородных групп, а, согласно [21], максимумы сигнала КРС на 1071 и 1083 см⁻¹ характеризуют внеплоскостные колебания пиррольного кольца. Максимум в области 1016 см⁻¹ пока что остается нерасшифрованным [19-23].

В спектре КРС полупроводниковой структуры на основе трифталоцианина европия и лютеция в интервале от 1000 до 1150 см^{-1} (рис. 4, *a*, кривая 2), кроме уже указанных линий, проявляются максимумы на 1090, 1062, 1022 и 1023 см⁻¹. Согласно данным [20–21], все 4 обнаруженных максимума КРС отвечают колебаниям углерод–водородных групп.

В спектральном диапазоне от 900 до 1000 см^{-1} наблюдаются 2 четких максимума при 943 и 960 см⁻¹.



Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света органических полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в областях: a — от 1000 до 1150 см⁻¹; b — от 500 до 900 см⁻¹; c — от 100 до 500 см⁻¹. Кривые 1 — дифталоцианин эрбия, кривые 2 — трифталоцианин европия и лютеция с несимметричным распределением электронной плотности.

Согласно [22], в указанной области в спектрах КРС полупроводниковых структур на основе дифталоцианинов редких металлов могут появляться пики, отвечающие колебаниям бензольных колец, входящих в состав изучаемого молекулярного комплекса. Кроме того, следует учитывать тот факт, что при усложнении геометрии молекулярной структуры и изменении распределения электронной плотности по объему молекулы спектральное положение линий может изменяться. При усложнении молекулярной структуры фталоцианинового комплекса, формирующего полупроводник, линии КРС смещаются в сторону бо́льших рамановских сдвигов. Пики, характеризующие колебания бензольных колец в диапазоне 900–1000 см⁻¹, в этом случае располагаются на 953 и 963 см⁻¹.

При переходе в область меньших рамановских сдвигов (рис. 4, *b*) в спектрах КРС органических полупроводни-

ковых структур на основе сложных фталоцианиновых комплексов проявляется ряд максимумов, характеризующих колебательные уровни энергии фталоцианинового макрокольца, формирующего молекулу. Также следует отметить, что в этом диапазоне при возбуждении Ar⁺-лазером (514 нм) в области 875 см⁻¹ в спектре дифталоцианина эрбия проявляется сложная мода колебаний, отвечающая смешанному колебанию изоиндольной группы и мезоатомов азота [21].

Природа максимума сигнала КРС, присутствующего в спектре дифталоцианина (рис. 4, *b*, кривая *I*) на 847 см⁻¹, до конца не выяснена [19–23], но из сравнения спектральных зависимостей можно сказать, что при усложнении структуры молекулы, формирующей полупроводник, до трифталоцианина положение указанной линии смещается в сторону меньших рамановских сдвигов, вплоть до 840 см⁻¹ (рис. 4, *b*, кривая 2). В спектре дифталоцианина эрбия внеплоскостные колебания фталоцианиновых колец можно наблюдать в области 814 см^{-1} [21] (рис. 4, b, кривая I). При переходе к спектру трифталоцианина европия и лютеция с несимметричным распределением электронной плотности появляются несколько линий, расположенных при 823, 806 и 800 см⁻¹, также отвечающие внеплоскостным колебаниям фталоцианиновых колец [19,21] (рис. 4, b, кривая 2). Максимум сигнала КРС, расположенный на 806 см⁻¹, имеет несимметричную форму, что обусловлено вкладом от нескольких мод колебаний.

Максимумы КРС на 797 (рис. 4, *b*, кривая *1*) и $792 \,\mathrm{cm}^{-1}$ (рис. 4, b, кривая 2) отвечают коллективным колебаниям атомов углерода и мезоатомов азота [22]. Аналогичную природу имеют и линии КРС на 781 см⁻¹ [19]. Но в спектре КРС полупроводниковой структуры на основе трифталоцианина лютеция и европия присутствует дополнительная мода колебаний с координатой 786 см⁻¹. Согласно данным по спектроскопии фталоцианиновых пленок [19], при изменении природы комплексообразователей, входящих в состав формирующей полупроводник молекулы, положение спектральной линии, расположенной на $781 \,\mathrm{cm}^{-1}$, смещается в сторону больших рамановских сдвигов на $13 \, {\rm cm}^{-1}$, а влияние дополнительного взаимодействия комплексообразовательлиганд, которое имеется в случае трифталоцианина, приводит к появлению дополнительной линии сигнала КРС на 786 см⁻¹, отвечающей колебаниям атомов углерода и мезоатомов азота. Возможное присутствие подобной линии показано в работе [21]. Деформационные колебания углерод-водородных групп обнаруживают свое присутствие в виде пиков на 757, 747, 733 см⁻¹ (рис. 4, *b*, кривая 1) [20,21], при этом первые два максимума имеют большую интенсивность. Однако в спектре КРС полупроводниковой структуры на основе трифталоцианина европия и лютеция (рис. 4, b, кривая 2) вместо линии на 733 см⁻¹ наблюдается максимум интенсивности на 728 см⁻¹, что также может быть отнесено к С-Нгруппам.

Внеплоскостные колебания фталоцианиновых колец проявляются в виде набора максимумов сигнала КРС на 709, 685, 645 и 583 см⁻¹ [19,21,23]. При усложнении молекулярной структуры фталоцианиновых комплексов, образующих органический полупроводник, положение линии 685 см^{-1} смещается на 4 см^{-1} (рис. 4, *b*, кривая 2). Природа максимума сигнала КРС в спектрах дифталоцианина эрбия, расположенного на 543 см $^{-1}$, согласно [22], обусловлена колебаниями углерод-водородных групп, входящих в состав молекулярных групп, находящихся на периферии фталоцианинового кольца (рис. 4, b, кривая 1). В спектре трифталоцианина европия и лютеция, кроме указанных выше пиков КРС, присутствуют дополнительные максимумы высокой интенсивности на 713, 654, 570 и 577 см⁻¹ (рис. 4, *b*, кривая 2), чье происхождение также объясняется внеплоскостными колебаниями фталоцианиновых колец [19,23].

Линия КРС, расположенная на 606 см^{-1} , отвечает радиальным колебаниям бензольных колец [22], и в этом же диапазоне в спектре трифталоцианина европия и лютеция присутствует максимум сигнала КРС на 596 см⁻¹, характерный для радиальных колебаний.

Линии КРС, расположенные в спектре органической полупроводниковой структуры на основе трифталоцианина европия и лютеция на 623, 552, 542, 531 и 525 см⁻¹, остаются нерасшифрованными [19–23].

На рис. 4, с представлены спектры КРС органических полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в области от 100 до 500 см⁻¹. В работах [24-26] отмечалось, что в спектрах органических полупроводников, состоящих из сложных молекул трифталоцианина эрбия, при возбуждении Не-Ne-лазером на длине волны 632.82 нм в области малых рамановских сдвигов может наблюдаться последовательность четких максимумов сигнала КРС с координатами 122, 208, 280, 362 см^{-1} . В работе [19] есть данные о том, что интервал между двумя, идущими друг за другом линиями КРС, отвечающими внеплоскостным колебаниям фталоцианиновых колец, составляет 70-74 см⁻¹. На основании этого можно сделать предположение о том, что доминирующий вклад в природу наблюдаемых линий дают внеплоскостные колебания фталоцианиновых колец [24]. В настоящей работе при использовании источника излучения на длине волны 514 нм (Ar⁺-лазер) в спектральных зависимостях сигнала КРС также присутствуют 4 линии, имеющие похожие координаты и следующие друг за другом со средним расстоянием 77 (рис. 4, c, кривая 1) и 70 см⁻¹ (рис. 4, *с*, кривая 2). Следует отметить, что в этом диапазоне могут присутствовать дополнительные линии меньшей интенсивности, чье происхождение обусловлено колебаниями углерод-водородных групп, входящих в состав молекулы.

4. Заключение

В работе приведен сравнительный анализ спектральных зависимостей сигнала комбинационного рассеяния света в органических полупроводниковых структурах на основе бутилзамещенных дифталоцианинов эрбия и хлорсодержащих трифталоцианинов европия и лютеция. Показана динамика изменения колебательных уровней энергии основных молекулярных групп, формирующих полупроводник, при усложнении структуры фталоцианинового комплекса. В области малых рамановских сдвигов найдена последовательность линий, следующих друг за другом со средним расстоянием $77 \, \text{сm}^{-1}$. Показано, что данное явление проявляется как в спектре дифталоцианина эрбия, так и в спектре трифталоцианина европия и лютеция. Кроме того, обнаружено, что при одновременном усложнении молекулярной структуры фталоцианинового комплекса, формирующего полупроводник, происходит смещение основных спектральных

линий сигнала КРС в сторону бо́льших рамановских сдвигов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт № 02.740.11.0139) и РФФИ (грант № 09-02-00698-а).

Список литературы

- [1] J. Wood. Materials Today, 9, 15 (2006).
- [2] J. Wood. Materials Today, **11**, 9 (2008).
- [3] M.E. Green. Materials Today, **11**, 15 (2008).
- [4] M.E. Green. Materials Today, 11, 16 (2008).
- [5] M.M. Stevens. Materials Today, **11**, 18 (2008).
- [6] S. MacNeil. Materials Today, 11, 26 (2008).
- [7] M.Y.Yu. Laura, N.D. Leipzig, S. Molly. Materials Today, 11, 36 (2008).
- [8] L. Moroni, J.H. Elisseeff. Materials Today, 11, 44 (2008).
- [9] L. Wang, D. Fine, A. Dobadalapur. Appl. Phys. Lett., **85**, 6386 (2004).
- [10] A. Salleo. Materials Today, **10**, 38 (2007).
- [11] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaro. IBM J. Res. Develop., 45, 11 (2001).
- [12] A. Facchetti. Materials Today, 10, 28 (2007).
- [13] C. Reese, B. Zhenan. Materials Today, **10**, 20 (2007).
- [14] A. Balazs. Materials Today, 10, 18 (2007).
- [15] M.J. Buehler, T. Ackbarow. Materials Today, 10, 46 (2007).
- [16] J.-C. Eloi, L. Chabanne, G.R. Whittell, I. Manners. Materials Today, 11, 28 (2008).
- [17] V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov. Russian Chem. Bull. Int. Ed., 54, 2087 (2005).
- [18] V.E. Pushkarev, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov, L.G. Tomilova. Tetrahedron Lett., 48, 5269 (2007).
- [19] M. Bao, Y. Bian, L. Rintoul, R. Wang, D.P. Arnold, C. Ma, J. Jiang. Vibrational Spectroscopy, 34, 283 (2004).
- [20] Y. Bian, L. Rintoul, D.P. Arnold, R. Wang, J. Jiang. Vibrational Spectroscopy, **31**, 173 (2003).
- [21] M. Bao, R. Wang, L. Rintoul, Q. Liu, D.P. Arnold, C. Ma, J. Jiang. Polyhedron, 25, 1195 (2006).
- [22] F. Lu, Q. Yang, J. Cui, X. Yan. Spectrochim. Acta pt A, 65, 221 (2006).
- [23] M. Bao, R. Wang, L. Rintoul, D.P. Arnold, J. Jiang. Vibrational Spectroscopy, 40, 47 (2006).
- [24] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, П.А. Форш, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, 85, 791 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

Raman scattering in organic semiconductor structures based on erbium bisphthalocyanine and clorine contained molecules of triphthalocyanine with lutetium and europium

I.A. Belogorokhov, D.A. Mamichev*, M.A. Dronov*, V.E. Pushkarev*, L.G. Tomilova*, D.R. Khokhlov*

Institute of Rare Metals, 119017 Moscow, Russia * Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

Abstract Optical properties of semiconductor structures based on erbium bisphthalocyanine molecules and triphthalocyanine molecules with non-symmetric distribution of electrical charge density have been studied. Raman spectra of semiconductor structures based on erbium bisphthalocyanine and triphthalocyanine molecules with non-symmetric distribution of electrical charge density under the excitation with 514 nm were obtained and investigated. Investigation of Raman spectra revealed total dynamic of main Raman peaks, which characterize vibronic states of all molecular groups comprises organic semiconductor. Several new Raman peaks with middle internsity were found in spectral regions from 100 cm^{-1} to 500 cm^{-1} and $500-900 \text{ cm}^{-1}$. It has been shown that in Raman spectra of triphthalocyanine structures a number of peaks may be shifted and spitted.