

УДК 541.49

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК 2,9,16,23-ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА**А.С. Сухих, М.С. Поляков, Д.Д. Клямер, С.А. Громилов, Т.В. Басова***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: basova@niic.nsc.ru

Статья поступила 23 декабря 2016 г.

Проведено сравнительное исследование структурных особенностей пленок 2,9,16,23-тетра-трет-бутилфталоцианина цинка ($ZnPc^t(Bu)_4$), полученных методами вакуумного термического осаждения и центрифугирования. Методами рентгенофазового анализа, 2D GIXD и оптической спектроскопии поглощения показано, что пленки $ZnPc^t(Bu)_4$, полученные методом центрифугирования, состоят из неориентированной α -фазы с малыми размерами кристаллитов, а после отжига при 200 °С в течение 3 ч переходят в β -фазу, при этом размеры кристаллитов увеличиваются, однако они остаются неориентированными относительно поверхности подложки. Пленки $ZnPc^t(Bu)_4$, полученные методом термической сублимации в вакууме, при нагревании в тех же самых условиях переходят из слабо ориентированной низкотемпературной α -фазы в ориентированную β -фазу. Проведено исследование зависимости адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок $ZnPc^t(Bu)_4$ на аммиак (10—50 ppm) в зависимости от метода получения пленок и их отжига.

DOI: 10.15372/JSC20170526

Ключевые слова: фталоцианины металлов, молекулярные пленки, РФА, химические сенсоры.

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины находят широкое применение в качестве активных слоев химических сенсоров [1]. В литературе представлено большое число работ, в которых пленки фталоцианинов металлов проявляют значительный сенсорный отклик при определении газов-окислителей, газов-восстановителей и паров органических веществ [2—4].

Варьировать практически важные свойства фталоцианинов металлов можно путем введения в кольцо электроноакцепторных и электронодонорных заместителей. Например, введение во фталоцианиновый макроцикл четырех разветвленных трет-бутильных групп приводит к улучшению растворимости этих соединений в органических растворителях и в то же время сохраняется их способность к сублимации в вакууме без разложения. Благодаря таким свойствам обеспечивается возможность получения тонких пленок этих соединений не только растворными методами [5], но и путем физического осаждения из газовой фазы по аналогии с незамещенными фталоцианинами [6].

Данные рентгеноструктурного анализа для тетра-трет-бутилзамещенных фталоцианинов металлов $MPc^t(Bu)_4$ в литературе отсутствуют. Лишь в работе [7] получены и описаны порошки α - и β -фазы $ZnPc^t(Bu)_4$. Большинство работ посвящено исследованию сверхтонких пленок толщиной до 5 нм и влиянию материала подложки на их упорядочение. Так, в работе [6] опи-

сывается осаждение пленок $\text{CuPc}^t(\text{Bu})_4$ при остаточном давлении порядка $3 \cdot 10^{-5}$ Торр на подложки из полированного стекла, обработанные специальным образом для придания им гидрофильных и гидрофобных свойств. Методами атомной силовой микроскопии было установлено, что при осаждении на гидрофильные подложки происходит "островной" рост пленки ввиду слабого взаимодействия с подложкой. При осаждении тонких пленок $\text{CuPc}^t(\text{Bu})_4$ на подложки с гидрофобными свойствами растут сплошные пленки с преимущественно параллельной ориентацией молекул относительно поверхности подложки, что было показано методом РФА пленок. Рост частично ориентированных пленок $\text{CuPc}^t(\text{Bu})_4$ в условиях ультравысокого вакуума на подложках $\text{Ag}/\text{Si}(111)$ был исследован методом сканирующей туннельной микроскопии со спектральной регистрацией [8]. В работе [9] исследовалась электронная структура и молекулярная ориентация пленок $\text{MgPc}^t(\text{Bu})_4$ толщиной до 20 нм, полученных осаждением в ультравысоком вакууме. В качестве подложек использовались поликристаллические и монокристаллические пластины из золота. Методами фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения (NEXAFS) было установлено, что при осаждении на подложки из золотой фольги молекулы в пленках ориентируются преимущественно под углом относительно поверхности подложки, а при осаждении на монокристаллические золотые поверхности молекулы в пленках ориентируются преимущественно параллельно поверхности подложки. Однако подобные эффекты наблюдали лишь для пленок толщиной до 10 нм, при дальнейшем увеличении толщины пленок наблюдали получение поликристаллических неупорядоченных образцов относительно поверхности подложки.

В работе [10] показано, что пленки $\text{CuPc}^t(\text{Bu})_4$ могут использоваться в качестве активных слоев полупроводников сенсоров на пары NO_2 .

В данной работе проведено сравнительное исследование структурных особенностей пленок 2,9,16,23-тетра-*трет*-бутилфталоцианина цинка $\text{ZnPc}^t(\text{Bu})_4$, полученных методами вакуумного термического осаждения и центрифугирования. Исследование фазовых переходов в пленках $\text{ZnPc}^t(\text{Bu})_4$ при нагревании выполнено методами рентгенофазового анализа и по схеме скользящего пучка с 2D детектором (2D Grazing Incidence X-Ray Diffraction, 2D GIXD), а также методом электронной спектроскопии поглощения. Кроме того, проведен анализ зависимости адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок $\text{ZnPc}^t(\text{Bu})_4$ на аммиак (10—50 ppm) в зависимости от метода получения пленок и их отжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок $\text{ZnPc}^t(\text{Bu})_4$ (Sigma-Aldrich) был очищен методом двукратной сублимации в вакууме. Пленки осаждали двумя способами. В первом случае пленки были получены методом вакуумного термического осаждения, в котором в качестве испарителя использовали камеру Кнудсена. Испарение проводили при остаточном давлении 10^{-5} мм рт. ст. и температуре 450 °С. Во втором случае пленки осаждали методом центрифугирования раствора $\text{ZnPc}^t(\text{Bu})_4$ в дихлорметане (10 мг/мл), скорость вращения подложки составляла 2000 об./мин.

В качестве подложек использовали пластины из стекла и плавленого кварца. Толщина пленок была измерена методом спектральной эллипсометрии с помощью эллипсометра Woolam M-2000 VTM и составила 120—150 нм.

Спектры поглощения растворов и пленок на кварцевых подложках были зарегистрированы на UV-VIS-NIR сканирующем спектрофотометре UV-VIS-3101PC "Shimadzu" в области 400—900 нм.

Дифрактограмма поликристаллического образца $\text{ZnPc}^t(\text{Bu})_4$ (см. рис. 3) была получена (Shimadzu XRD-7000, CuK_α -излучение, 40 кВ, 30 мА, геометрия Брэгга—Брентано, θ — θ гониометр, $R = 200$ мм, шаг сканирования $0,03^\circ$, сцинтилляционный детектор) в интервале $2,5 \div 40^\circ 2\theta$ при комнатной температуре. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5,4309 \text{ \AA}$, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Значения межплоскостных расстояний приведены в таблице.

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

Исходный порошок	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$		
	Пленка (термическое напыление в вакууме)		
	3 ч при 200 °С	3 ч при 250 °С	3 ч + 6 ч при 250 °С
16,37*	16,43	16,49	16,49
	16,28	16,01	15,90
9,46	9,42	9,29	9,29
8,19	8,13	7,99	7,94
6,19			
5,76			
5,44			
5,11			
4,81			
3,77			
3,36			
3,28			
3,19			

* Наблюдаемый пик является трудноразделимым мультиплетом.

Исследование пленок $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$ проводили по схеме скользящего пучка с использованием плоского 2D детектора (2D GIXD) на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Bruker DUO ($\text{CuK}\alpha$, 45 кВ, 0,64 мА, микрофокусная трубка Incoates $\text{I}\mu\text{Cu}$, диаметр коллиматора 0,6 мм, разрешение CCD детектора 1024×1024 , размер пикселя 60 мкм) при комнатной температуре. Образцы крепили в специальном держателе, позволяющем устанавливать его на стандартной головке гониометра. Подробно методика описана в работе [11]. Угол между первичным пучком и поверхностью образца варьировали в интервале от 0 до $0,2^\circ$. Расстояние между образцом и детектором составляло 80 мм.

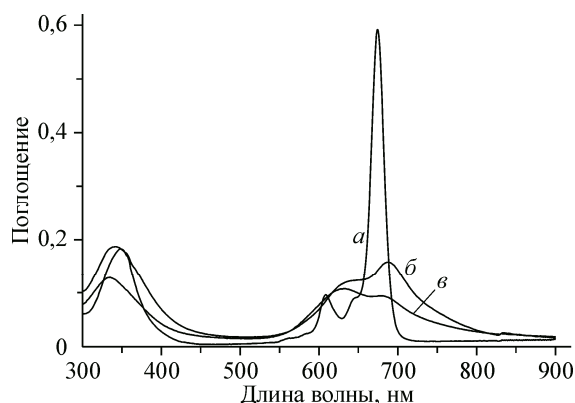
Сенсорные свойства исследовали методом измерения сопротивления пленок при взаимодействии с парами аммиака (99 % чистоты) различной концентрации. Сопротивление пленок измеряли с помощью электрометра Keithley 236 при постоянном напряжении 10 В. Пленки осаждали на подложки с встречно-штыревыми платиновыми электродами (DropSens, G-IDEPT10). Расстояние между электродами составляло 10 мкм, число электродов 125×2 , постоянная ячейки $0,0118 \text{ см}^{-1}$. Регистрацию значений сопротивления пленки проводили при постоянном потоке (300 мл/мин) воздуха в качестве газа-носителя. В качестве газа-разбавителя для приготовления смесей с необходимой концентрацией аммиака использовали воздух. Пары аммиака известной концентрации (10—50 ppm) подавались в измерительную ячейку в течение 30 с, после чего производили продувку ячейки воздухом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных особенностей пленок $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$. Оптические спектры поглощения раствора $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$ в дихлорметане и пленок $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$ на кварцевых подложках, полученных методом вакуумного термического осаждения и центрифугирования, представлены на рис. 1.

Спектры поглощения раствора $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$ характеризуются полосами поглощения с максимумами при 673 нм (Q -полоса) и 348 нм (B -полоса). В спектрах пленок по сравнению со

Рис. 1. Спектры поглощения раствора $ZnPc(tBu)_4$ в дихлорметане (а), а также пленок $ZnPc(tBu)_4$, полученных центрифугированием (б) и методом вакуумного термического осаждения на кварцевых подложках (в)



спектрами растворов относительно узкая Q -полоса переходит в широкий пик с выраженным расщеплением [12]. Спектр пленки $ZnPc(tBu)_4$, осажденной методом центрифугирования, характеризуется широкими Q -полосами с максимумами 639 и 687 нм, а в спектре пленки, полученной методом вакуумного термического осаждения, максимумы Q -полосы находятся при 632 и 681 нм. Q -Полоса в спектрах поглощения фталоцианинов служит индикатором как агрегации молекул в растворах [13], так и структурного упорядочения в твердой фазе [14, 15]. Наиболее часто для описания структурного упорядочения молекул фталоцианинов в пленках пользуются экситонной теорией, которая изложена в работах [16, 17] в применении к молекулярным кристаллам ароматических соединений. В соответствии с теорией экситонов, полоса поглощения разделяется на несколько компонент, при этом число компонент совпадает с числом молекул, находящихся в трансляционно-неэквивалентных позициях в элементарной ячейке.

Известно, что при отжиге пленок незамещенных МРс ($M = Cu(II), Zn(II), Co(II)$ и др.) при температуре 200—300 °С в течение нескольких часов наблюдается фазовый переход из α - в β -МРс [18—20]. Для исследования фазовых переходов пленки $ZnPc(tBu)_4$, полученные обоими методами, отжигали при температуре 250 °С на воздухе в течение 3 ч. На рис. 2 представлены оптические спектры поглощения пленок $ZnPc(tBu)_4$ до и после отжига. В обоих случаях после отжига пленок происходит изменение спектра поглощения, наблюдается увеличение относительной интенсивности полосы в области 630 нм, что, по-видимому, указывает на образование более упорядоченных пленок.

Для более детального анализа структурных особенностей пленок было проведено их совместное исследование методом рентгеновской дифракции по схеме Брэгга—Брентано и 2D GIXD. Съемка по схеме 2D GIXD позволяет наблюдать дополнительные дифракционные рефлексы и дает более полные данные о степени ориентированности пленок по сравнению со схемой Брэгга—Брентано.

На рис. 3 представлена дифрактограмма порошка $ZnPc(tBu)_4$, отожженного при температуре 250 °С в течение 3 ч. Общий вид дифрактограмм до и после отжига остается постоянным, что свидетельствует о том, что поликристаллический порошок $ZnPc(tBu)_4$ представляет собой стабильную высокотемпературную β -фазу.

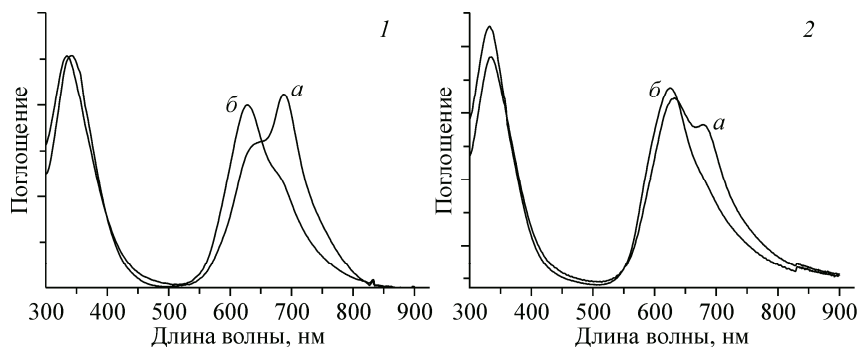


Рис. 2. Спектры поглощения пленок $ZnPc(tBu)_4$, полученных центрифугированием (1) и методом вакуумного термического осаждения (2) на кварцевой подложке, до (а) и после (б) нагревания на воздухе при 250 °С в течение 3 ч

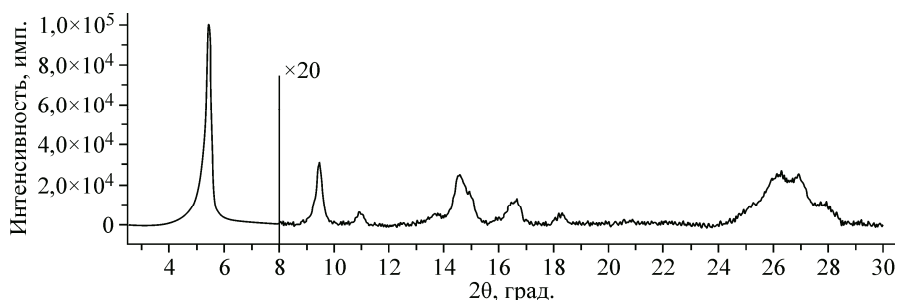


Рис. 3. Дифрактограмма (Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, комнатная температура) поликристаллического порошка $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$ после отжига при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Область от 8 до $30^\circ 2\theta$ приведена с 20-кратным увеличением. Значения межплоскостных расстояний приведены в таблице

Дифрактограммы пленок $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$, полученных методом вакуумной термической сублимации и центрифугирования, представлены на рис. 4, *a* и *в* соответственно. Дифрактограммы этих пленок после нагревания в трубчатой печи при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рис. 4, *б* и *г*.

Дифракционные 2D GIXD картины пленок представлены на рис. 5 и 6. Образцы пленок были подвергнуты последовательному отжигу на воздухе в трубчатой печи при 150 , 200 и $250\text{ }^\circ\text{C}$. Продолжительность каждой стадии отжига составляла 3 ч. После каждой стадии отжига образцы охлаждали до комнатной температуры и проводили исследование.

Дифрактограмма образца, полученного центрифугированием (см. рис. 4, *в* и *г*), представлена на размытых дифракционных пиках (область $5^\circ 2\theta$), что указывает на практически полное отсутствие кристаллической составляющей. Даже при значительном увеличении времени накопления дифракционной картины не удалось точно определить угловые положения максимумов. Исследование этих образцов в геометрии 2D GIXD позволило заметно повысить качество картин и установить, что в исходном образце размытое дифракционное кольцо (см. рис. 6, *a*) имеет максимум в области $16,07\text{ \AA}$, что соответствует положению первого дифракционного пика на

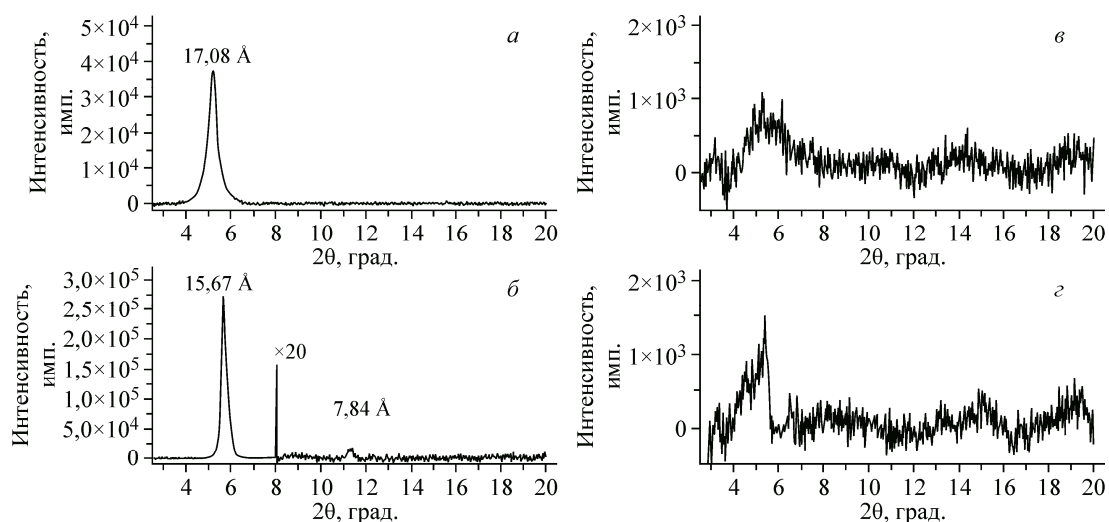


Рис. 4. Дифрактограммы (Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha$, комнатная температура) пленок $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$: исходная пленка, полученная методом вакуумного термического осаждения (*a*); эта же пленка после отжига при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч (область от 8 до $20^\circ 2\theta$ приведена с 20-кратным увеличением) (*б*); исходная пленка, полученная методом центрифугирования (*в*); эта же пленка после отжига при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч (*г*)

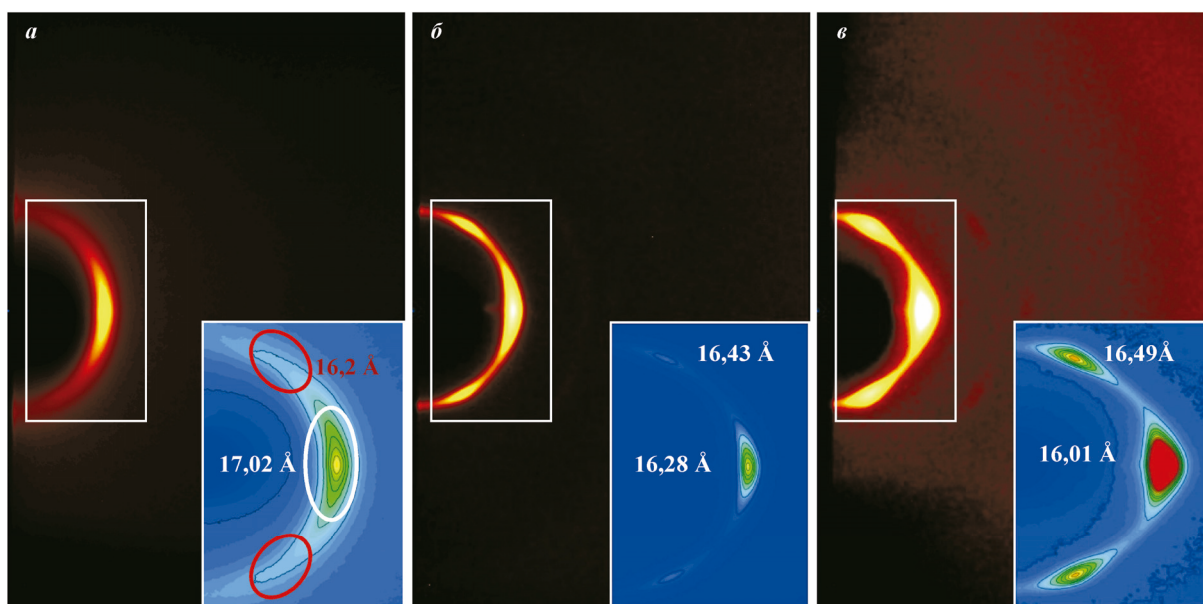
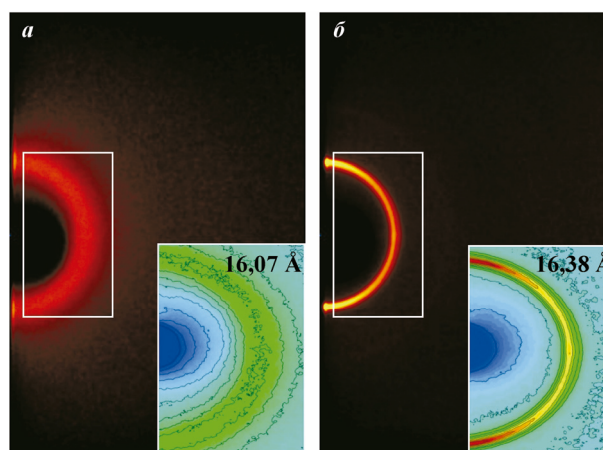


Рис. 5. Изменение 2D GIXD картины пленки, полученной методом вакуумного термического осаждения: исходный образец (а); после отжига при 200 °С (б); после отжига при 250 °С (в)

дифрактограмме β -ZnPc(^tBu)₄ [7]. Такое положение сохраняется после отжига образца при 150 °С и резко изменяется при увеличении температуры до 200 °С (см. рис. 6, б). Вместо размытого дифракционного кольца появляется более узкое и более интенсивное дифракционное кольцо с $d = 16,38 \text{ \AA}$. Оно совпадает с первым дифракционными пиком на дифрактограмме исходного поликристаллического продукта (см. таблицу). Дальнейшее повышение температуры отжига до 250 °С не приводит к каким-либо изменениям в дифракционной картине. Таким образом, можно заключить, что пленки ZnPc(^tBu)₄, полученные методом центрифугирования, состоят из неориентированной α -фазы с малыми размерами кристаллитов. После отжига при 200 °С пленки ZnPc(^tBu)₄ переходят в β -фазу, а размеры кристаллитов увеличиваются, однако они остаются неориентированными относительно поверхности подложки.

Положения пиков на дифрактограммах пленки, полученной осаждением в вакууме (см. таблицу), указывают на существенные изменения кристаллической структуры в результате отжига. Рост интенсивности и уменьшение ширины наблюдаемого дифракционного пика, очевидно, вызваны увеличением размеров кристаллитов на поверхности подложки. Тот факт, что на дифрактограмме исходного образца (см. рис. 4, а) наблюдается только один дифракционный

Рис. 6. Изменение дифракционной 2D GIXD картины пленки, осажденной методом центрифугирования: исходный образец (а); после отжига при 200 °С (б)



пик, а после отжига (см. рис. 4, б) — два пика с кратными межплоскостными расстояниями, однозначно указывает на наличие преимущественной ориентации кристаллитов $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$ относительно плоскости подложки. Такие картины характерны для поликристаллических слоев, в которых все кристаллиты ориентированы вдоль одного кристаллографического направления.

Из рис. 5, а видно, что изначально слой $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$, полученный методом термического осаждения в вакууме, образован кристаллитами слабо ориентированными относительно поверхности подложки. Большая ширина наблюдаемого дифракционного кольца указывает на относительно малый размер кристаллитов. На вставке на рис. 5 приведена 3D визуализация, которая демонстрирует, что средней части дифракционного кольца (белый овал) соответствует межплоскостное расстояние $d = 17,02 \text{ \AA}$, в то время как верхней и нижней частям (красные овалы) соответствуют межплоскостные расстояния $d = 16,20 \text{ \AA}$. Это указывает на то, что наблюдаемое дифракционное кольцо образовано отражениями от двух кристаллографических плоскостей, причем кристаллиты $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$ слабо ориентированы вдоль плоскости с $d = 17,02 \text{ \AA}$, что согласуется с дифрактограммой на рис. 4, а. Та же картина сохраняется и после отжига при $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Сопоставляя измеренные межплоскостные расстояния с данными, приведенными в [7], можно сделать вывод, что $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$, по-видимому, осаждается на поверхность подложки в виде метастабильной α -фазы. После отжига при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ характер дифракционной картины резко меняется (см. рис. 5, б): вместо размытых дифракционных отражений с $d = 17,0$ и $16,2 \text{ \AA}$ появляются отдельные локализованные дифракционные пятна с отличающимися значениями межплоскостных расстояний (см. таблицу), что свидетельствует о фазовом переходе в пленках $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$. Кроме того, меньшая ширина и большая локализованность дифракционных пятен указывают на увеличение степени ориентированности кристаллитов — большинство из них ориентировано плоскостью с $d = 16,28 \text{ \AA}$ параллельно плоскости подложки. После отжига при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 5, в) дифракционная картина сохраняет свой вид, соответствующие межплоскостные расстояния не изменяются, однако интенсивность наблюдаемых ранее дифракционных пятен резко увеличивается.

Исследование сенсорных свойств пленок $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$. На рис. 7 представлен сенсорный отклик пленки $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$, полученной методом вакуумного термического осаждения, на пары аммиака различной концентрации. При введении паров аммиака электрическое сопротивление пленки $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$ возрастает. Известно, что пленки незамещенных фталоцианинов металлов, а также фталоцианинов с алкильными заместителями являются полупроводниками p -типа [21], в которых носители положительного заряда (дырки) образуются за счет переноса электронов от молекул фталоцианина к молекулам кислорода, адсорбированным на поверхности пленок. При введении паров аммиака происходит уменьшение количества дырок за счет электронодонорных свойств NH_3 , при этом сопротивление пленки увеличивается. При продувке воздухом сопротивление пленок возвращается к исходным значениям, т.е. исследованные образцы проявляют обратимый сенсорный отклик (см. рис. 7), время релаксации для комплексов цинка составляет 75–80 с.

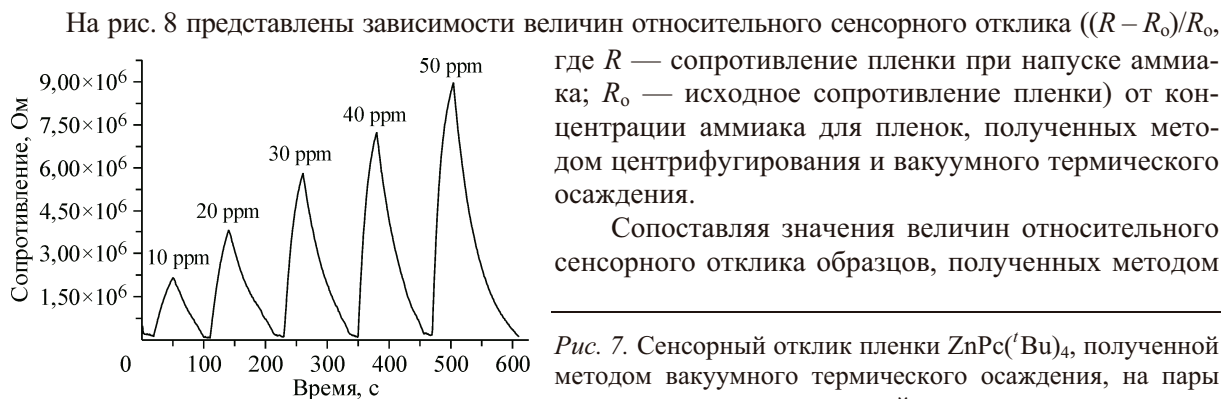


Рис. 7. Сенсорный отклик пленки $\text{ZnPc}(\text{Bu})_4$, полученной методом вакуумного термического осаждения, на пары аммиака различной концентрации

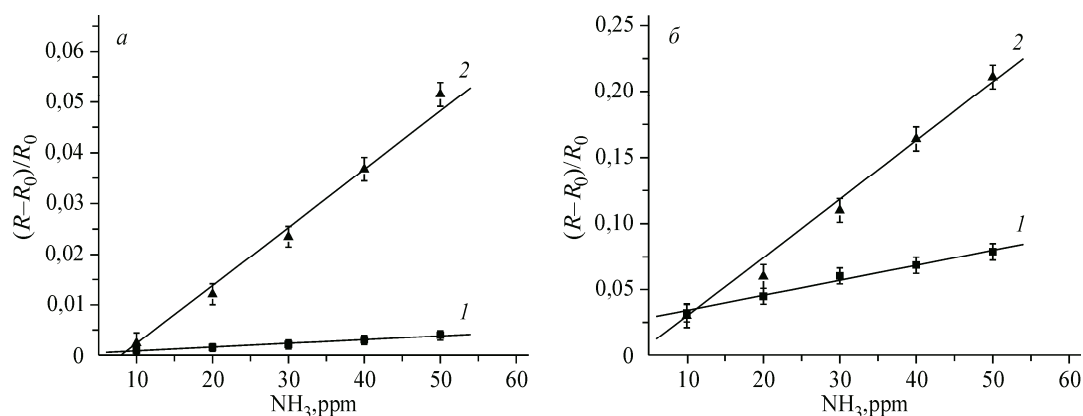


Рис. 8. Зависимость относительного сенсорного отклика пленок $\text{ZnPc}(t\text{Bu})_4$ до (а) и после отжига при 250 °С (б), полученных методом центрифугирования (1) и вакуумного термического осаждения (2) от концентрации аммиака

вакуумного термического осаждения (см. рис. 8, а, образец 2), и образцов, полученных методом центрифугирования (см. рис. 8, а, образец 1), при различных концентрациях аммиака видно, что первые обладают большим откликом. Согласно данным РФА, пленки, полученные методом вакуумного термического осаждения, характеризуются большим упорядочением.

Отжиг пленок $\text{ZnPc}(t\text{Bu})_4$, полученных обоими методами, при 250 °С в течение 6 ч приводит к возрастанию их сенсорной чувствительности (см. рис. 8, б) по сравнению с исходными образцами. Для пленок, полученных методом центрифугирования, такое увеличение составляет от 30 до 60 раз, а для пленок, осажденных из газовой фазы — от 5 до 15 раз в зависимости от концентрации аммиака. По данным РФА и 2D GIXD исследования, при отжиге пленок наблюдается увеличение степени кристалличности и преимущественной ориентации кристаллитов относительно поверхности подложки. Таким образом, пленки $\text{ZnPc}(t\text{Bu})_4$, характеризующиеся большей степенью ориентированности кристаллитов, обладают большим сенсорным откликом на аммиак.

ВЫВОДЫ

Проведено сравнительное исследование структурных особенностей пленок 2,9,16,23-тетра-*трет*-бутилфталоцианина цинка ($\text{ZnPc}(t\text{Bu})_4$), полученных методом вакуумного термического осаждения и центрифугирования. Сравнивая дифрактограммы порошка и 2D GIXD дифракционные картины пленок $\text{ZnPc}(t\text{Bu})_4$, можно сделать вывод, что при нагреве до 200 °С пленки $\text{ZnPc}(t\text{Bu})_4$, полученные методом вакуумного термического осаждения, из слабо ориентированной α -фазы переходят в ориентированную β -фазу. Пленки, полученные методом центрифугирования, состоят из неориентированной α -фазы с малыми размерами кристаллитов и после отжига при 200 °С также переходят в β -фазу, но при этом остаются неориентированными относительно поверхности подложки.

Проведенное исследование зависимости адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок $\text{ZnPc}(t\text{Bu})_4$ на аммиак (10—50 ppm) от метода получения пленок и их отжига показало, что пленки, полученные методом вакуумного термического осаждения, обладают большим сенсорным откликом по сравнению с пленками, полученными методом центрифугирования. Отжиг пленок $\text{ZnPc}(t\text{Bu})_4$, полученных обоими методами, при 250 °С в течение 6 ч приводит к возрастанию их сенсорной чувствительности по сравнению с исходными образцами в десятки раз.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simic-Glavaski B.* Phthalocyanine-Based Molecular Electronic Devices, In: Phthalocyanines. Properties and Applications, Vol. 3 / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – Cambridge: VCH (LSK), 1993. – P. 119 – 166.
2. *Valli L.* // Adv. Col. Interface Sci. – 2005. – **116**. – P. 13 – 44.
3. *Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Morozova N.V., Basova T.V.* // Appl. Surf. Sci. – 2016. – **372**. – P. 79 – 86.
4. *Bohrer F.I., Colesniuc C.N., Park J., Ruidiaz M.E., Schuller I.K., Kummel A.C., Trogler W.C.* // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – **131**. – P. 478 – 485.
5. *Emelyanov Yu.L., Khatko V.V., Tomchenko A.A.* // Synthetic Metals. – 1996. – **79**, N 3. – P. 173 – 175.
6. *Lee Y.-L., Wu H.-Y., Chang Ch.-H., Yang Y.-M.* // Thin Solid Films. – 2003. – **423**, N 2. – P. 169 – 177.
7. *Lebedeva N.S., Parfenyuk E.V., Malkova E.A.* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2007. – **68**, N 3. – P. 491 – 494.
8. *Krasnikov S.A., Hanson C.J., Brougham D.F., Cafolla A.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – **19**, N 44. – 446005.
9. *Biswas I., Peisert H., Schwieger T., Dini D., Hanack M., Knupfer M., Schmidt T., Chassé T.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**, N 6. – P. 064710 – 064718.
10. *Lee Y.-L., Tsai W.-Ch., Chang Ch.-H., Yang Y.-M.* // Appl. Surf. Sci. – 2001. – **172**, N 3-4. – P. 191 – 199.
11. *Сухих А.С., Басова Т.В., Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 3. – P. 648 – 651.
12. *Меукова Г.Н., Вартанян А.Т., Сидоров А.Н.* // Оптика и спектроскопия. – 1977. – **43**, N 2. – С. 262.
13. *Schutte W.J., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H.* // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**, N 22. – P. 6069.
14. *Schlettwein D., Tada H., Mashiko S.* // Langmuir. – 2000. – **16**, N 6. – P. 2872.
15. *Hassan B.M., Li H., McKeown N.B.* // J. Mater. Chem. – 2000. – **10**, N 1. – P. 39.
16. *Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi A.* // Pure Appl. Chem. – 1965. – **11**. – P. 371.
17. *Давыдов А.С.* Теория молекулярных экситонов. – М.: Наука, 1968.
18. *El-Nahassa M.M., El-Goharyb Z., Solimana H.S.* // Optics Laser Technol. – 2003. – **35**, N 7. – P. 523.
19. *Fujita K., Muto J., Itoh K.M.* // J. Mater. Sci. Lett. – 1997. – **16**, N 23. – P. 1894.
20. *Heutz S., Bayliss S.M., Middleton R.L. et. al.* // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 30. – P. 7124.
21. *Park C., Yun D.H., Kim S.-T., Park Y.W.* // Sens. Actuators B. – 1996. – **30**. – P. 23 – 27.