DOI: 10.5862/JPM.242.1
УДК: 538.951

Н.М. Романов, И.Б. Захарова
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

СОСТАВ И СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Исследованы пленки на основе металлопорфириновых комплексов CuTPP, ZnTPP и FeClTPP (TPP – тетрафенилпорфирин), полученные вакуумным напылением в квазиравновесных условиях. Структуру и состав объектов определяли методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. Установлено, что при конденсации пленка CuTPP образует нанонити диаметром около 20 нм и длиной до 5 мкм; для пленок же ZnTPP и FeClTPP выявлены особенности их структуры и морфологии поверхности. Предложена теоретическая интерпретация полученных данных, которая позволяет связать структуру пленок с их составом.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА, ТОНКАЯ ПЛЕНКА, МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВЫЙ КОМПЛЕКС.

Введение

В последнее время органические материалы находят все большее применение в микро- и оптоэлектронике для создания свето- и фотодиодов, сенсорных датчиков, радиочастотных меток и других устройств. При этом особый интерес вызывают соединения, которые могут иметь над классическими полупроводниками некоторые преимущества: простоту и дешевизну способов получения структур в массовом производстве, возможность создания гибких и прозрачных устройств, а также модификации свойств и варьирования зонной структуры молекул [1].

Сочетание органических материалов позволяет создавать донорно-акцепторные комплексы, молекулярные и объемные гетеропереходы, необходимые в органической фотонике и наноэлектронике [2]. Среди таких материалов металлопорфирины занимают важное место и считаются перспективными для указанных целей [3].

Порфирины – это производные порфина $C_{20}H_{14}N_4$, молекулы которого образованы четырьмя пиррольными кольцами, связанными между собой метинными мостиками. Порфирины легко образуют металлокомплексы (хелаты), при этом в центр тетрапиррольного макроцикла встраивается ион металла, замещая два атома водорода. Макроциклическая структура с большой степенью π-сопряжения порфиринов обуславливает высокую степень поглощения света в УФ и видимой областях спектра, а также обеспечивает порфиринам и их производным хорошие донорные свойства [4]. Металлопорфирины, полученные методом осаждения из растворов, проявляют способность к супрамолекулярной самоорганизации [5], причем тип самоорганизации конечной структуры зависит от природы растворителя [5]. Самоорганизация может происходить за счет различных межмолекулярных взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса, (π-π)-стэкинг, водородная связь), а в конденсированном состоянии приводить

к формированию молекулярных ансамблей или агрегатов. Их люминесцентные, фотохимические и другие физические свойства отличаются от мономолекулярных конденсатов, что необходимо учитывать при разработке приборных структур.

Основной интерес с точки зрения практического применения органических материалов вызывают тонкие пленки, получаемые промышленными методами [6]. В настоящее время существует несколько наиболее технологичных подходов к созданию тонких пленок из различных органических материалов. Такие пленки можно получать путем термического напыления молекул в техническом вакууме с использованием различных испарителей, нанесения полимерных пленок из центрифуги (центрофугирование), методом полиионной сборки в растворе, применяя технологию Ленгмюра – Блоджетт, и прочими способами. Однако в пленках, полученных методом Ленгмюра – Блоджетт, самоорганизация может приводить к появлению 2D- и 3D-агрегатов и потере функциональных свойств [7]. Это означает, что одной из нерешенных технологических задач является разработка прецизионного и воспроизводимого метода создания органических тонких пленок с заданной структурой.

В настоящее время остаются практически неизученными процессы самоорганизации, их влияние на структуру пленок, изменения состава порфирин-содержащих тонких пленок, полученных методом вакуумного напыления. Анализ указанных процессов и является целью настоящей работы.

Методика эксперимента

С целью изучения структуры и состава тонких металлопорфириновых пленок Me^{II} мезотетрафенилпорфиринов (MeTPP), они были получены методом вакуумного напыления (модифицированным методом горячей стенки), в квазиравновесных условиях при интенсивном обмене между конденсатом вещества и его паровой фазой. Эти условия, в отличие от метода напыления из молекулярного пучка, способствуют самоорганизации и позволяют формироваться упорядоченным структурам органического комплекса. К достоинствам этого метода относятся однородность пленок, полученных в одном технологическом цикле, хорошая воспроизводимость свойств пленок, полученных при одинаковых технологических режимах. Известно, что порфирины стабильны вплоть до высоких температур, значительно превосходящих температуру сублимации, которая лежит в диапазоне 500 – 700 K (в зависимости от типа металла).

В качестве исходной шихты нами использовались коммерчески доступные порошки химических соединений CuTPP, ZnTPP (фирмы Sigma-Aldrich), а также координированный комплекс Fe^{III}ClTPP (получен в Институте химической физики (ИХФ) РАН, г. Москва). Выбор объектов исследований определялся уже известным широким применением тетрафенилпорфиринов меди и цинка в органической электронике и других сферах. Новый комплекс порфирината трехвалентного железа с координированным атомом хлора, синтезированный в ИХФ РАН, был выбран как слабо изученный объект с возможными интересными магнитными свойствами.

Пленки толщиной 200 – 600 нм наносились в вакууме (10^{-6} Торр) на различные подложки:

стекло с покрытием оксида индия-олова (ITO) (аморфные проводящие);

кремний (111) с дырочной электропроводностью, легированный бором (КДБ-10) (кристаллические полупроводниковые);

свежий скол слюды, KBr (диэлектрические).

Значения температуры испарителя и подложки подбирались с учетом поставленной задачи – способствовать процессам самоорганизации при росте пленок. При этом температура конденсации пленок должна была быть максимально приближенной к температуре испарителя и составлять от нее более двух третей. Несмотря на высокую температуру подложки, из-за высокой плотности газодинамического потока пара скорость роста пленок была довольно высокой, около 2 нм/с, что позволяло осуществлять процесс получения чистых пленок не в сверхвысоком, а в техническом вакууме.

Таблица 1

Состав и условия получения исследованных объектов

№ образца	Состав	Масса, мг	Подложка	T_{ev}, K	T_{sub}, K	t_{ev}, мин
1	CuTPP в растворе толуола	–	–	–	–	–
175	CuTPP	2,0	ITO, КДБ-10, KBr	673	468	3
176	CuTPP	3,0	ITO, КДБ-10	673	470	4
178	FeClTPP	3,0	ITO, КДБ-10, KBr	673	473	3
182	FeClTPP	1,5	ITO, КДБ-10	577	413	6
189	ZnTPP	2,0	ITO, КДБ-10	563	468	4

Обозначения: T_{ev}, t_{ev} – температура и время испарения при изготовлении пленки, T_{sub} – температура подложки.

В табл. 1 приведены составы, значения массы и основные условия получения образцов.

Для исследования процессов самоорганизации и изучения морфологии поверхности использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390 с предельным разрешением 3 нм. Процессы переноса и состав пленок в выбранных областях исследовали с помощью энергодисперсионной приставки микроанализа к растровому электронному микроскопу Oxford INCA Energy с предельной чувствительностью 0,1 % вес. Поверхность пленок и их компонентный состав изучались с использованием электронных пучков с энергиями 5 и 8 кэВ в основном на образцах с кремниевыми (Si) подложками, так как это обеспечивало оптимальное «стекание» накопленного заряда и, как следствие, – наилучшее отно-

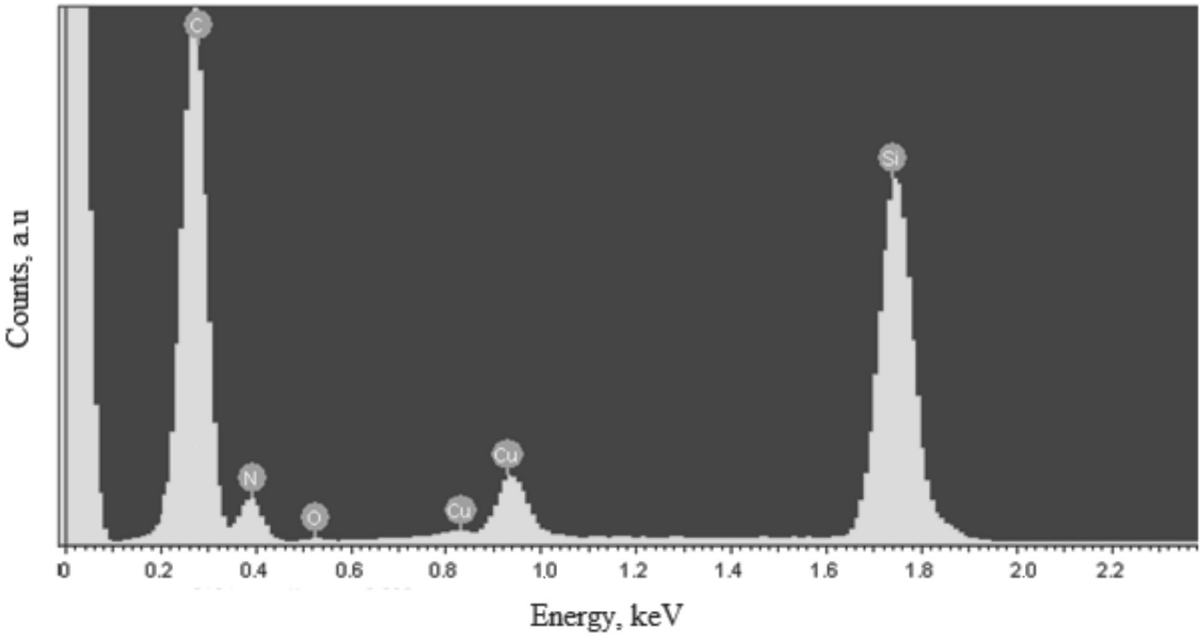


Рис. 1. Спектры рентгеноспектрального микроанализа пленок CuTPP на кремниевой подложке, несущие информацию об их элементном составе

шение сигнал/шум для данного метода.

Для уточнения экспериментальных результатов и подтверждения однородности исследуемых образцов спектры накапливались на нескольких больших (около 200 (мкм)^2) площадках в нескольких (примерно в 5–7) областях; при подтверждении однородности пленки в дискретных точках экспериментальные данные усреднялись, обобщались и использовались для дальнейшего анализа.

При изучении тонких пленок и использовании данных ускоряющих напряжений регистрируемый элементный состав искажался присутствием дополнительного сигнала характеристического рентгеновского излучения от Si-подложки, поэтому для интерпретации экспериментальных данных полученные результаты, относящиеся к весовому составу, нормализовались на 100 %, затем производилась их перенормировка (также на 100 %), исключающая весовой вклад Si-подложки. Отметим, что данный метод не позволяет детектировать водород, присутствующий в органическом материале, и его весовой вклад в конечный результат; тем самым в измерение неизбежно вносится систематическая приборная погрешность. На рис. 1 представлен характерный экспериментальный спектр рентгеноспектрального микроанализа элементного состава пленки CuTPP на кремниевой подложке.

Исследование состава тонких металлопорфириновых пленок

Для выяснения однородности состава тонких пленок (получены методом вакуумного напыления) по площади проводился их рентгеноспектральный микроанализ в разных точках. Типичные значения содержания элементов в пленке CuTPP на кремниевой подложке приведены в табл. 2. Разброс экспериментальных значений содержания различных элементов по площади образца составил, например, для углерода и меди 0,4 и 0,5 % соответственно, что близко к погрешности метода. Существенно бо́льшая (около 5 %) неоднородность наблюдалась в распределении содержания азота. Такое распределение может быть связано с присутствием избыточного азота, содержащегося в адсорбированном воздухе (сверх количества азота в самом органическом веществе). В пользу такого объяснения служит и отмеченное содержание кислорода в следовых количествах (также из воздуха).

Если принять за основу содержание атмосферного кислорода в образце в количестве 0,3 % вес., то можно оценить вклад атмосферного адсорбированного азота как

Таблица 2

Результаты элементного анализа образца тонкой пленки CuTPP в трех точках его площади

Элемент	Содержание, % вес.			
	1	2	3	Среднее
C	57,67	57,57	57,04	57,43
N	13,09	12,42	13,08	12,87
Si	21,75	22,42	22,14	22,11
Cu	6,21	6,17	6,23	6,19
O	0	0,44	0,35	0,26
Cl	1,28	0,98	1,16	1,14
Суммарное содержание, % вес.	100	100	100	100

Примечания. 1. Толщина пленки – 500 мкм, подложка КДБ-10.
2. Данные получены из спектров рентгеноспектрального микроанализа.

1,0 – 1,2 % вес. Неоднородность его распределения может существенно влиять на разброс данных, приведенных в табл. 2, но в целом можно считать пленку достаточно однородной.

Аналогичные результаты, относящиеся к однородности пленок, получены для всех остальных образцов. В табл. 3 представлены данные, позволяющие сравнить расчетный стехиометрический состав элементов с усредненными экспериментальными результатами. Анализ данных табл. 3 позволяет заключить, что в образцах CuTPP и ZnTPP наблюдается примерное соответствие содержания элементов в тонких пленках с расчетными значениями. Содержание меди в CuTPP оказывается незначительно (примерно на 1 % вес.) меньшим, а цинка в ZnTPP – бо́льшим, по сравнению с расчетными значениями. Существенно бо́льшие отклонения наблюдаются в содержании примеси азота, причем его увеличенное содержание по сравнению со стехиометрией отмечается только для пленок CuTPP. Это может быть связано с различным содержанием в пленках адсорбированного воздуха, которое существенно зависит от структуры пленки и, соответственно, площади поверхности конденсата. Для пленок CuTPP, как будет показано ниже, характерна более развитая поверхность и, как следствие, они могут адсорбировать значительно большее количество воздуха. Различия в структуре и морфологии поверхности пленок различных тетрафенилпорфиринов будут обсуждаться далее.

Компонентный анализ образцов тонких пленок координированного комплекса FeClTPP выявил две его отличительные особенности, по сравнению с металлопорфиринами меди и цинка. Во-первых, тонкие пленки комплекса существенно (примерно в три раза) обеднены хлором. Во-вторых, в этих пленках отмечается наличие значительного количества кислорода (до 7 % вес.), что на порядок больше значений содержания адсорбированного кислорода в пленках тетрафенилпорфиринов меди и цинка. Квантовохимические расчеты, проведенные для комплекса с FeCl, показали,

Таблица 3

Сравнение стехиометрического состава тонкопленочных образцов с полученным экспериментально

Комплекс	Элемент	Содержание элемента, % вес.	
		Стехиометрическое	Экспериментальное
CuTPP	Cu	9,37	8,05
	C	77,93	75,17
	H	4,43	–
	N	8,27	16,21
	O	–	0,57
FeClTPP	Fe	7,97	8,16
	Cl	4,98	1,60
	C	75,11	80,39
	H	3,98	–
	N	7,96	5,74
	O	–	4,11
ZnTPP	Zn	9,62	7,58
	C	77,72	83,74
	H	4,42	–
	N	8,24	8,04
	O	–	0,64

что атом Cl слабо связан с остальной структурой (порядок связи Fe—Cl по Майеру в координированном комплексе составляет значение 0,2). В работе [9] для сходного по строению порфирината $Mn^{III}Cl$ показано, что для адсорбированного монослоя [SAc]P-$Mn^{III}Cl$ на Ag(100) при нагревании до 498 K происходит полная потеря атомов хлора, координированных на металле, однако без потери атомов металла и без разрушения макроциклов. Таким образом, в процессе сублимации, при температурах порядка 600 K атомы могут частично отрываться от металлопорфирина, а образованные при этом свободные радикалы могут эффективно взаимодействовать с остаточным кислородом и, возможно, с гидроксильными группами, формируя достаточно прочные химические связи. На рис. 2 показаны возможные сценарии замещения хлора кислородом и образования сложных структур с μ-мостиковыми комплексами [8], формированием оксихлорида железа, гидроксила. Однако все эти сценарии могли бы объяснить повышение содержания кислорода в пленках максимум до 2,3 % даже в случае полного замещения хлора на кислородсодержащие комплексы. При этом избыточное содержание кислорода не может быть связано с адсорбированным на поверхности воздухом, так как оно не сопровождается соответствующим повышенным его содержанием в пленках азота. Однако в работе [10] при изучении спектров ЭПР порфиринатов кобальта была отмечена возможность образования связи Co^{II}TPP с молекулярным лигандом O_2, координированным на атом металла. Наличие такого связанного молекулярного кислорода в наших образцах могло бы объяснить столь высокие значения содержания кислорода в пленках FeClTPP. Таким образом, точное

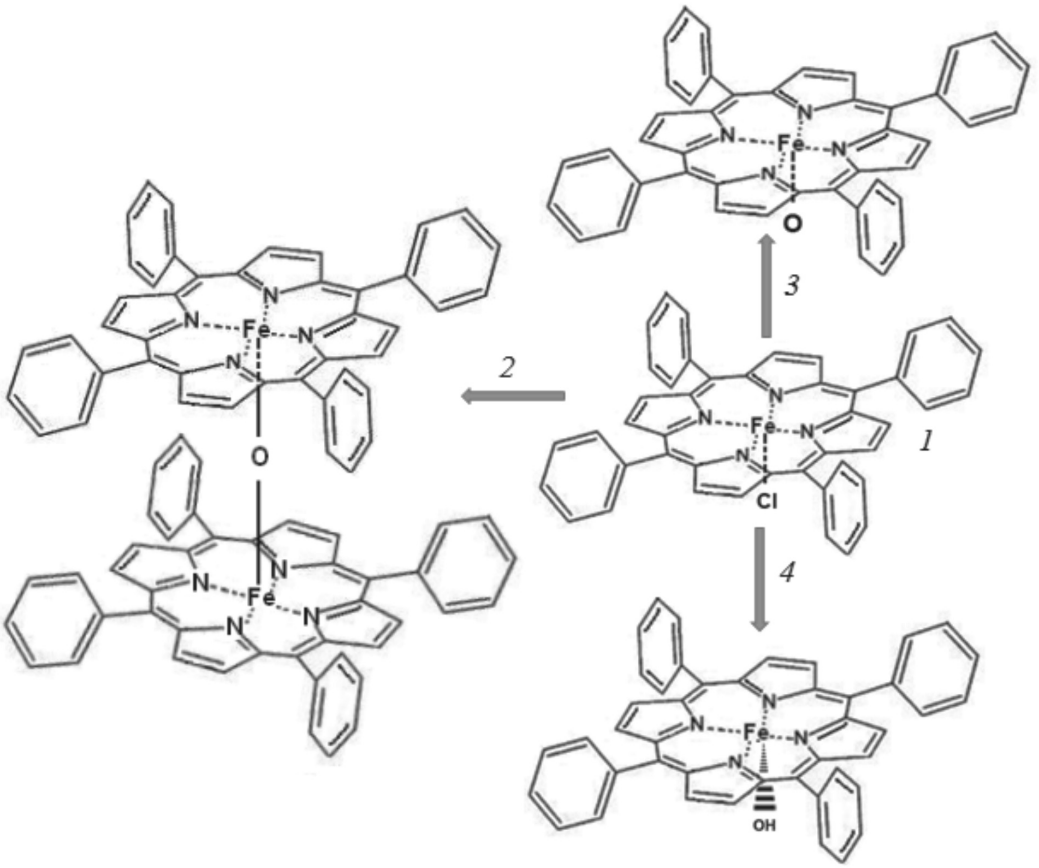


Рис. 2. Схематические варианты структурных изменений комплекса FeClTPP:
исходный (*1*), кислородозамещенный (*2*), его кислородные димеры (*3*), гидрозамещенный (4);
приведены возможные изменения при вакуумном напылении

определение химического строения пленок, полученных путем испарения комплекса FeClTPP, требует дальнейшего изучения. Следует отметить, что и магнитные характеристики таких пленок будут существенно зависеть от способа их изготовления.

Морфология поверхности пленок металлопорфиринов

Электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности пленок толщиной 500 нм, полученных из шихты ZnTPP (рис. 3,*a*), показало, что пленки имеют ровную поверхность и состоят из крупных столбчатых кристаллитов длиной до 2 мкм, плотно упакованных и образующих плотную пленку. На дефекте (сколе) пленки видно, что кристаллизация характеризуется вытянутой осью кристаллита и предпочтительно происходит параллельно подложке.

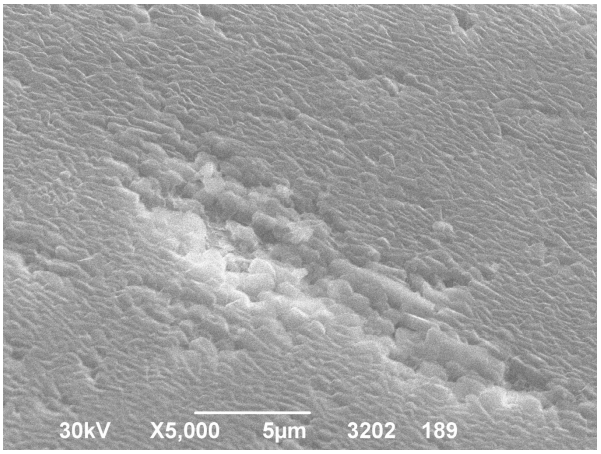
Для морфологии образцов, полученных из шихты FeClTPP (рис. 3,*b*), характерна значительно б*о*льшая неоднородность поверхности, на которой наблюдаются включения более крупных кристаллитов, а также отсутствуют столбчатые структуры. Поскольку мы предполагаем, что в данной пленке сосуществуют различные типы порфиринатов железа (содержащие как хлор, так и кислород в той или иной форме), то различные наблюдаемые кристаллические структуры могут соответствовать разным фазам одного и того же соединения. Общим же свойством этих двух типов образцов является формирование сплошной пленки с относительно ровной поверхностью.

Принципиально иную структуру мы наблюдаем при изучении поверхности пленки CuTPP. Полученные в идентичных технологических режимах пленки самоорганизуются в кристаллические нанонити толщиной около 20 нм и длиной до 5 мкм (рис. 4,*a*). Следует отметить, что в работе [11], где исследовалась структура пленок CuTPP, полученных методом обычного термического испарения (т. е. в отсутствие квазиравновесных условий), авторы получили нанокристаллическую неупорядоченную структуру со средним размером кристаллитов около 60 нм, при этом никаких выделенных нанонитей или наностержней не было обнаружено.

Наблюдаемые нами различия в структуре пленок различных металлопорфиринов, полученных в условиях, близких к равновесным, могут объясняться различием в энергии формирования критического зародыша, и, вероятно, различным строением (анизотропией) критического зародыша.

Для сравнения структур и анизотропии конденсатов CuTPP, изготовленных путем испарения из газовой фазы и из раствора, мы изучили методом растровой элек-

a)



b)

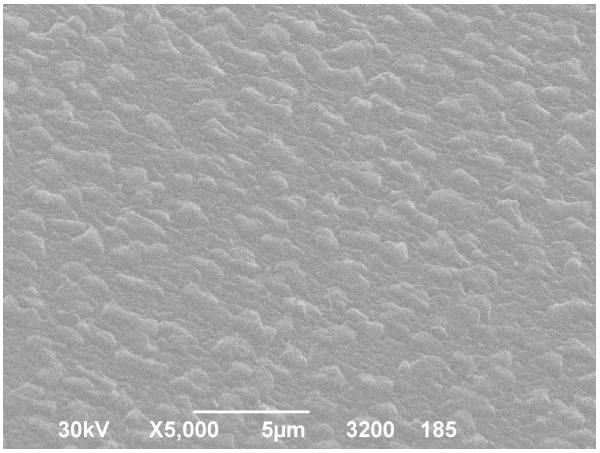


Рис. 3. Морфология поверхности пленок по данным растровой электронной микроскопии, полученных из шихты ZnTPP (*a*) и FeClTPP (*b*)
(образцы 189 и 182 соответственно, см. табл. 1)

a) *b*)

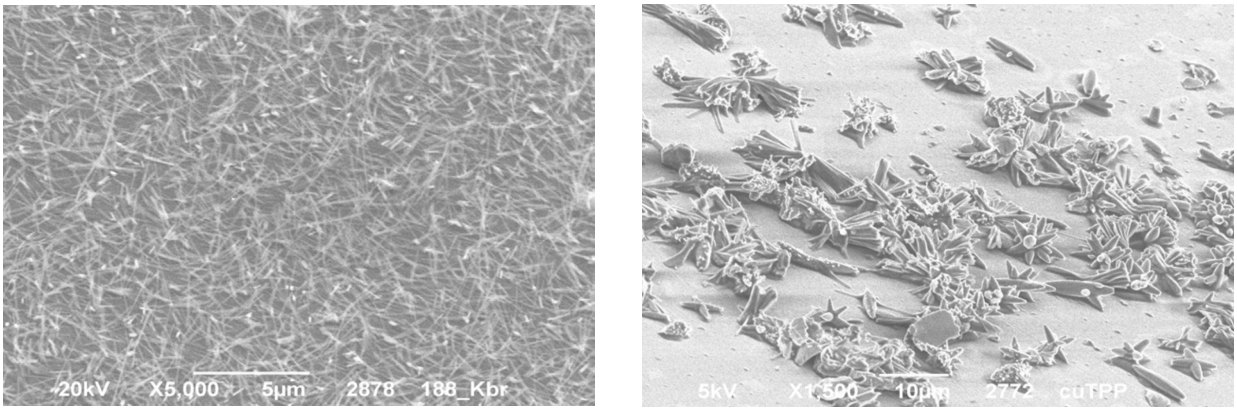


Рис. 4. Самоорганизация пленок CuTPP, полученных методом квазиравновесного вакуумного напыления (*a*) и конденсацией из раствора толуола (*b*)
(образцы 175 и 1 соответственно, см. табл. 1)

тронной микроскопии пленки порфирина CuTPP на кремниевой подложке, полученные методом конденсации из раствора (полива), т. е. при медленном испарении из раствора в толуоле $C_6H_5CH_3$ (рис. 4,*b*). Такие кристаллы тоже имеют ярко выраженную анизотропию и формируются из наностержней диаметром около 1 мкм и длиной до 10 мкм, однако следует учитывать, что при конденсации из раствора молекулы порфиринов всегда сольватированы молекулами растворителей, поэтому кристаллические фазы могут существенно различаться.

Выводы

Исследования состава и структуры пленок различных металлопорфиринов, полученных испарением в вакууме в квазиравновесных условиях, позволило сделать следующие выводы.

Пленки порфиринатов меди и цинка имеют состав, соответствующий стехиометрическому (в пределах точности метода). Наблюдаемые различия в содержании азота в конденсате, по-видимому, могут быть связаны, с адсорбцией воздуха, поскольку хорошо коррелируют со структурой пленки.

В пленках порфирината меди, имеющих более развитую поверхность, наблюдается повышенное содержание азота по сравнению со стехиометрическим составом.

Установлено, что при вакуумном напылении координированного комплекса FeClTPP атомы хлора частично теряются в процессе напыления, при этом отмечается значительное увеличение содержания в пленке кислорода, которое нельзя объяснить только физической адсорбцией, а связано, по-видимому, с формированием различных окисленных форм железа или присоединением молекулярного кислорода.

Впервые изучены структура пленок и процессы их самоорганизации при росте кристаллитов CuTPP, которые приводят в случае конденсации в квазиравновесных условиях к формированию неориентированных порфириновых нанонитей диаметром около 20 нм и длиной до 5 мкм. При этом пленки других изученных металлопорфиринов имеют крупнокристаллическую (размеры кристаллитов составляют 1 – 5 мкм) структуру с плотной упаковкой кристаллитов без выраженной анизотропии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] **Suzuki A., Nishimura K., Oku T.** Effects of germanium tetrabromide addition to zinc tetraphenyl porphyrin / fullerene bulk heterojunction solar cells // Electronics. 2014. Vol. 3. No. 1. Pp. 112–121.

[2] **Peumans P., Yakimov A., Forrest S.** Small molecular weight organic thin-film photodetectors

and solar cells // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. No. 7. Pp. 3693–3723.

[3] **Katz E.A.** Nanostructured materials for solar energy conversion; ed. T. Soga. Amsterdam: Elesevier, 2006. 600 p.

[4] **Walter M.G., Rudineb A.B., Wamser C.C.** Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. Vol. 14. No. 7. Pp. 759–792.

[5] **Cai J., Chen H., Huang J., et al.** Controlled self-assembly and photovoltaic characteristics of porphyrin derivatives on silicon surface at solid-liquid interfaces // Soft Matter. 2014. Vol. 10. No. 15. Pp. 2612–2618.

[6] **Захарова И.Б., Зиминов В.М., Романов Н.М. и др.** Оптические и структурные свойства пленок фуллерена с добавлением теллурида кадмия // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. Вып. 5. С. 1024 –1029.

[7] **Valkova L.A., Erokhin V.V., Glibin A.S., Koifman O.I.** The influence of molecular structure and π-system extent on nano and microstructure of Langmuir layers of copper azaporphyrins // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2011. Vol. 15. No. 10. Pp. 1044–1051.

[8] **Faraon V., Bunghez R.I., Pop S.F., et al.** Photodegradation of organic compounds using TiO2-based impregnated photocatalysts // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2011. Vol. 13. No. 7. Pp. 917–920.

[9] **Turner M., Vaughan O.P.H., Kyriakou G., et al.** Deprotection, tethering, and activation of a one-legged metalloporphyrin on a chemically active metal surface: NEXAFS, synchrotron XPS, and STM study of [SAc]P-Mn(III)Cl on Ag(100) // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. No. 41. Pp. 14913–14919.

[10] **Baumgarten M., Winscom C.J., Lubitz W.** Probing the surrounding of a cobalt(II) porphyrin and its superoxo complex by EPR techniques // Appl. Magn. Reson. 2001. Vol. 20. No. 1. Pp. 35–70.

[11] **El-Nahass M.M., Farag A.A.M., El-Metwally M.F.S.H., et al.** Structural, absorption and dispersion characteristics of nanocrystalline copper tetraphenyl porphyrin thin films. // J. Synthetic Metals. 2014. Vol. 5. Pp. 110–116.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РОМАНОВ Николай Михайлович – *аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

nikromanov.90@gmail.com

ЗАХАРОВА Ирина Борисовна – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.*

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

zakharova@rphf.spbstu.ru

Romanov N.M., Zakharova I.B. THE COMPOSITION AND THE STRUCTURE OF THIN FILMS BASED ON METAL PORPHYRIN COMPLEXES.

Thin films based on CuTPP, ZnTPP and FeClTPP (TPP – TetraPhenylPorphyrin) complexes and manufactured by vacuum deposition under quasi-equilibrium conditions have been investigated. The hot-wall epytaxy method was chosen for the preparation of samples. The structure of objects and their composition were examined by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive microanalysis (EDX). The CuTPP film was established to form whiskers about 20 nm in diameter and 5 μm in length. The structural features and morphology of ZnTPP and FeClTPP films' surface were revealed. The theoretical interpretation of obtained results was proposed that made possible to relate the film structure with its composition.

ORGANIC ELECTRONICS, THIN FILM, METAL-PORPHYRIN COMPLEX.

REFERENCES

[1] **A. Suzuki, K. Nishimura, T. Oku,** Effects of germanium tetrabromide addition to zinc tetraphenyl porphyrin/fullerene bulk heterojunction solar cells, Electronics. 3(1) (2014) 112–121.

[2] **P. Peumans, A. Yakimov, S. Forrest,** Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, J. Appl. Phys. 93(7) (2003) 3693–3723.

[3] **E.A. Katz,** Nanostructured materials for solar energy conversion, ed. T. Soga, Amsterdam, Elesevier, 2006.

[4] **M.G. Walter, A.B. Rudineb, C.C. Wamser,**

Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells, J. Porphyrins Phthalocyanines. 14 (7) (2010) 759–792.

[5] **Jinhua Cai, Haihui Chen, Jiangen Huang, et al.,** Controlled self-assembly and photovoltaic characteristics of porphyrin derivatives on silicon surface at solid-liquid interfaces, Electronic Supplementary Material (ESI) for Soft Matter. 10(15) (2014) 2612–2618.

[6] **I.B. Zakharova, V.M. Ziminov, N.M. Romanov, et al.,** Optical and structural properties of fullerene films doped with cadmium telluride, Physics of Solid State. 56 (5) (2014) 1064–1070.

[7] **L.A. Valkova, V.V. Erokhin, A.S. Glibin, O.I. Koifman,** The influence of molecular structure and π-system extent on nano and microstructure of Langmuir layers of copper azaporphyrins, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 15(10) (2011) 1044–1051.

[8] **V. Faraon , R.I. Bunghez, S.F. Pop, et al.,** Photodegradation of organic compounds using TiO2-based impregnated photocatalysts, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 13(7) (2011) 917–920.

[9] **M. Turner, O.P.H. Vaughan, G. Kyriakou, et al.,** Deprotection, tethering, and activation of a one-legged metalloporphyrin on a chemically active metal surface: NEXAFS, synchrotron XPS, and STM study of [SAc]P-Mn(III)Cl on Ag(100), Am. Chem. Soc. 131 (41) (2009) 14913.

[10] **M. Baumgarten, C.J. Winscom, W. Lubitz,** Probing the surrounding of a cobalt(II) porphyrin and its superoxo complex by EPR techniques, Appl. Magn. Reson. 20 (1) (2001) 35–70.

[11] **M.M. El-Nahass, A.A.M. Farag, M. El-Metwally, et al.,** Structural, absorption and dispersion characteristics of nanocrystalline copper tetraphenyl porphyrin thin films, Elesh Synthetic Metals, 09/2014; 195:110–116. DOI: 10.1016/J. Synthmet. 2014. 05. 013

THE AUTHORS

ROMANOV Nikolay M.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
nikromanov.90@gmail.com

ZAKHAROVA Irina B.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
zakharova@rphf.spbstu.ru

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2016