

DOI: 10.18721/JPM.11203

УДК 621.315.592.9+539.26; 535.37; 537.531.2.

СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnTPP, ZnTPP-C₆₀ И ВЛИЯНИЕ РЕНГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

Н.М. Романов^{1,2}, И.Б. Захарова¹, М.А. Елистратова³, Э. Лахдеранта²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

² Лаппеенрантский технологический университет, г. Лаппеенранта, Финляндия;

³ Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

Представлены результаты исследований тонких пленок ZnTPP и нанокompозитных пленок ZnTPP-C₆₀, изготовленных в квазиравновесных условиях. Исследована морфология поверхности, структура пленок и их состав. Выявлено образование кристаллической пленки ZnTPP на кремниевой подложке и наличие двухфазной системы в пленках ZnTPP-C₆₀. Различия в спектрах поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) раствора ZnTPP и полученной пленки ZnTPP свидетельствуют об образовании упорядоченной фазы, с фосфоресценцией на длине волны 745 нм при комнатной температуре. Исследованы изменения спектральных зависимостей ФЛ пленок ZnTPP и ZnTPP-C₆₀ под действием рентгеновского излучения и установлено, что первые достаточно стабильны к указанному воздействию. Для пленок ZnTPP-C₆₀ дозовая зависимость оказалась различной для электронного и электронно-колебательного вкладов в интенсивность ФЛ. Падение интенсивности фотоэмиссии, обусловленной электронным переходом в композитах, связано с ростом вероятности переноса фотовозбуждения носителя на фуллерен и, соответственно, с ростом тушения ФЛ.

Ключевые слова: металлопорфирин; нанокompозит; фуллерен; фотолюминесценция; рентгеновское излучение; растровая электронная микроскопия; рентгенодифрактометрия

Ссылка при цитировании: Романов Н.М., Захарова И.Б., Елистратова М.А., Лахдеранта Э. Структура тонких пленок ZnTPP и ZnTPP-C₆₀ и влияние рентгеновского излучения на их фотолюминесценцию // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. № 2. С. 26 – 40. DOI: 10.18721/JPM.11203

THE STRUCTURE OF ZnTPP, ZnTPP-C₆₀ THIN FILMS AND X-RAY EFFECT ON THEIR PHOTOLUMINESCENCE

N.M. Romanov^{1,2}, I.B. Zakharova¹, M.A. Elistratova³, E. Lähderanta²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation;

² Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland;

³ Ioffe Institute of RAS, St. Petersburg, Russian Federation

The paper presents the results of studies in properties of ZnTPP and nanocomposite ZnTPP-C₆₀ films prepared under quasi-equilibrium conditions. The films' composition, structure and surface morphology have been investigated. Inequality in the optical absorption and photoluminescence (PL) spectra of ZnTPP solution and ZnTPP film was testimony to the formation of a regulated phase with the 745 nm-phosphorescence

at room temperature. The X-ray effect on the PL spectra of ZnTPP and ZnTPP-C₆₀ films was considered. The former was rather stable to the used X-ray doses. The dose dependences of electronic and electron-vibrational contributions to the PL emission intensity were different for the latter. A decrease in the emission intensity due to the electronic transition in the composite was caused by a probability increase in an excitation transfer from the carrier to the fullerene C₆₀ and, correspondingly, by PL suppression.

Key words: metalloporphyrin; nanocomposite; fullerene; photoluminescence; X-radiation; scanning electron microscopy; X-ray diffractometry

Citation: N.M. Romanov, I.B. Zakharova, M.A. Elistratova, E. Lähderanta, The structure of ZnTPP, ZnTPP-C₆₀ thin films and X-ray effect on their photoluminescence, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 11 (2) (2018) 26 – 40. DOI: 10.18721/JPM.11203

Введение

В последнее время в органической наноэлектронике особый интерес вызывают наноконпозиты, реализующие концепцию объемного гетероперехода [1, 2]. Вакуумное напыление (метод термического испарения в вакууме) тонких пленок из шихт исходных материалов является промышленным методом получения структур с объемным гетеропереходом [3]. В качестве исходных материалов успешно используются различные молекулярные компоненты классов порфиринов и фталоцианинов [4], например, тетрафенилпорфирин (H₂TPP) – производное соединение от порфина C₂₀H₁₄N₄. Последний состоит из четырех пиррольных колец с метиновыми мостиками; пиррольные кольца являются, в свою очередь, ароматическими пятичленными азотистыми гетероциклами.

Хелаты (MeTPP – металлокомплексные соединения порфирина) относятся к самым перспективным материалам из порфириновой группы для практического применения в органической оптоэлектронике. В центре тетрапиррольного макроцикла хелата находится ион металла, замещающий два атома водорода. Такая макроциклическая структура имеет большую степень π-сопряжения, и это определяет ее основные свойства, например поглощение света в различных спектральных областях и флуоресценцию; при этом хелат обладает сильным донорным действием [5].

Порфирины играют важную роль при создании электролюминесцентных [6] и фотонных [7] устройств, которые применяются для фотодинамической терапии [8],

а также при создании материалов с изменяемыми магнитными свойствами [12]. Порфирины могут входить в фотохромные соединения, используемые для хранения данных [9], для изготовления солнечных элементов [10] и газоанализаторов [11].

Одним из оптимальных сочетаний для создания объемного гетероперехода является пара порфирин – фуллерен. Фуллерен C₆₀ действует как сильный акцептор и представляет собой технологичный исходный материал для изготовления тонких пленок методом вакуумного напыления [13]. Отметим, что тонкие пленки чистого порфирина и наноконпозита порфирин – фуллерен способны к супрамолекулярной самоорганизации и формированию молекулярных ансамблей или агрегатов [5, 14].

В настоящее время свойства порфиринов и различных порфиринсодержащих соединений изучают главным образом в растворах; однако промышленное применение имеют именно твердотельные структуры, а не растворы [15]. Одной из негативных особенностей органических, в том числе фуллереновых [16] и порфириновых [17] структур является изменение (преимущественно деградация) их свойств под действием внешних факторов, таких как УФ-облучение (происходит фотополимеризация), воздействие кислорода или паров воды (окисление, фотостимулированное окисление). При этом трансформируются характеристики слоев, составляющих структуру [18].

В настоящее время в литературе практически не встречается исследований, рассматривающих влияние рентгеновского

излучения (как внешнего фактора) на свойства композитных порфирин-фуллереновых пленок. Указанная проблема представлена весьма ограниченно; например, в статье [19] для пленок CoTPP показано увеличение оптического поглощения ниже края полосы Core. Однако изменение свойств органических материалов в результате облучения может приводить не только к ухудшению значимых для применения параметров, но и к их модификации, а также к появлению новых полезных характеристик [20].

Несколько большее число работ посвящено изучению действия ионизирующего излучения на фуллерены; при этом в ряде работ отмечается стабильность их свойств, несмотря на воздействие гамма-облучения [21]. В работах [22 – 24] рассмотрено влияние различных ионизирующих излучений на нанокompозитные материалы с добавлением фуллеренов C_{60} . В данных работах, как правило, отмечается, что добавление фуллерена способствует улучшению абсолютной стабильности исследуемых нанокompозитов. В работе [23] установлено как увеличение плотности сшивки, так и улучшение термической стабильности нанокompозитов, включающих фуллерен.

Работа [24] посвящена применению органических фотовольтаических элементов в космическом пространстве, где элементы подвергаются воздействию ионизирующих излучений. Изменения характеристик в зависимости от дозы облучения на примере композита P3NT – PCBM (полимер – фуллерен) авторы связывают с распадом основной цепи и сокращением π -сопряжения в полимере P3NT. В работе [25] показана стабильность нанокompозитов на основе фуллеренов с неорганическими донорами под действием рентгеновского излучения.

В целом можно утверждать, что фуллерен, благодаря своей симметрии и наличию делокализованных π -электронов электронного облака, характеризуется как материал с повышенной стабильностью к различным видам ионизирующего излучения.

Изучение деградации свойств порфириновых и фуллерен-порфириновых пленок является насущной задачей. В данной работе представлены комплексные резуль-

таты исследования процессов самоорганизации и их влияние на структуру тонких пленок цинк-тетрафенилпорфирина ZnTPP и нанокompозитных пленок цинк-тетрафенилпорфирина с фуллереном – ZnTPP- C_{60} . Проанализировано изменение фотолюминесценции (деградационные процессы) данных пленок после воздействия на них рентгеновского излучения.

Методы получения и исследования образцов

Изготовление образцов. Для получения пленок использовалась шихта, состоящая как из чистого ZnTPP, так и смеси компонент ZnTPP и C_{60} (в обоих случаях это соединения, произведенные корпорацией Sigma-Aldrich (США)) в соотношении по весовой доле 1:1. В качестве подложек использовался кремний КДБ-10 (111), свежие сколы слюды-мусковита и бромистого калия.

В отличие от большинства работ, в которых органические пленки получают методом напыления из молекулярного пучка, нами был выбран метод напыления в квазиравновесных условиях методом горячей стенки. Выбранный метод способствует росту молекулярных кристаллов и позволяет получать однородные нанокompозитные пленки с высокой воспроизводимостью свойств, достигаемой при одинаковых технологических режимах. Согласно данным работ [5, 14], толщина пленок составляет от 100 до 600 нм. К достоинствам данного метода, в отличие от метода напыления из молекулярного пучка, относятся также возможности самоорганизации и формирования упорядоченных структур органических комплексов.

Выбор температурных режимов ограничивался следующими условиями. В первых, температуры испарителя и подложки подбирались с учетом требования обеспечить минимальные перенасыщения пара для получения кристаллических самоорганизующихся пленок. С этой целью температура конденсации пленок подбиралась максимально приближенной к температуре испарителя. Однако чтобы обеспечить требуемую скорость роста и тем самым получить чистые пленки не в сверхвысоком, а

в техническом вакууме, температура подложки поддерживалась на уровне, лежащем ниже температуры испарителя на 100 К. Использование технического вакуума позволяет существенно упростить технологию получения пленок и снизить энергетические затраты на их изготовление.

Изучение морфологии поверхности образцов. Для исследования процессов самоорганизации, а также изучения морфологии поверхности и приповерхностных слоев образцов, полученных на кремниевых подложках Si (111), использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390 (его предельное разрешение – 3 нм).

Процессы переноса и состав пленок в выбранных локальных областях исследовали с помощью энергодисперсионной приставки микроанализа к растровому электронному микроскопу Oxford INCA Energy (его предельная чувствительность – 0,1 % вес.). Данное оборудование и метод не позволяют изучать образцы, полученные на диэлектрических подложках, например слюде.

Изучение структуры пленок. Для исследования структуры пленочных образцов применялся метод рентгеновской дифрактометрии как на кремниевой, так и на диэлектрических подложках. Использовался дифрактометр Bruker X8 PROTEUM.

Изучение люминесценции образцов. Спектры фотолюминесценции были получены на модульной установке, состоящей

из спектрометра Horiba Jobin Yvon с монохроматором FHR, оборудованным детектором Symphony II 1024*256 Cryogenic Open-Electrode CCD со светло-желтым фильтром ЖС-12. Фотолюминесценция возбуждалась стабилизированным излучением полупроводникового лазера, работающего в непрерывном режиме, с рабочей длиной волны 408 нм.

Рентгеновское облучение. Образцы были подвергнуты рентгеновскому облучению различными дозами от вольфрам-ренийевой рентгеновской трубки. Последняя устанавливалась в режим работы с параметрами 40 кВ, 90 мА. Использование вольфрам-рениевого анода позволяло облучать образец квантами $K_{\alpha 1}$ и $K_{\beta 1}$ с энергиями 59,3 и 67,2 кэВ, соответственно. Калибровка источника рентгеновского излучения производилась по изменению порогового напряжения на МОП-структурах относительно такового на источнике гамма-излучения.

Экспозиционные дозы составляли (в 10^5 Р (рентген)):

для ZnTPP – 1,20; 2,65 и 4,51;

для ZnTPP- C_{60} – 0,62; 1,45 и 2,69.

Облучение и все измерения проводились при комнатной температуре (около 300 К).

Результаты и их обсуждение

Данные растровой электронной микроскопии. Морфология поверхности исходных пленок представлена на рис. 1. Видно, что пленки ZnTPP имеют развитый припо-

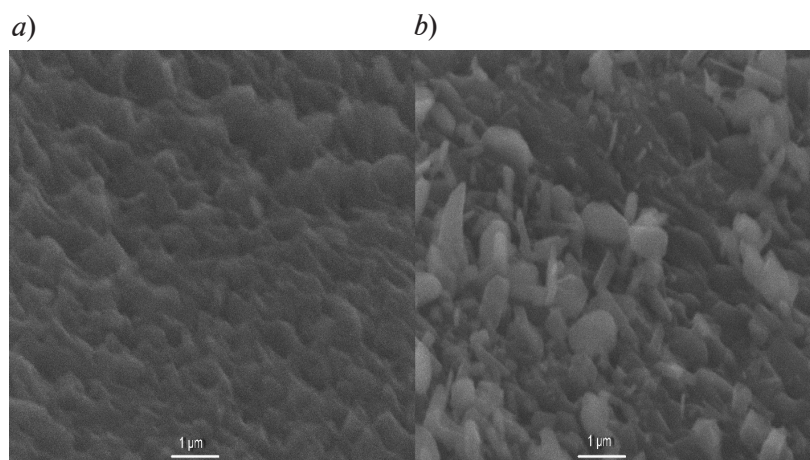


Рис. 1. Морфология поверхности пленок ZnTPP (a) и ZnTPP- C_{60} (b) по данным растровой электронной микроскопии

верхностный рельеф; их поверхностный слой представляет собой упорядоченную, плотную и хорошо выраженную совокупность кристаллитов. Анализ морфологии пленки как во вторичных, так и в упруго отраженных электронных потоках показал отсутствие посторонних включений и неоднородностей при хорошей воспроизводимости результатов.

На рис. 1, *b*, видно, что пленки ZnTPP-C₆₀ имеют более развитую поверхность, по сравнению с ZnTPP, и представляют собой двухфазную систему с поверхностными включениями второй фазы в виде наностержней. Вторая фаза выражена характерным габитусом порфириновых кристаллов и следует законам кристаллографии. Полученную морфологию поверхности можно объяснить температурными условиями получения пленок и разницей в температуре испарения фуллерена C₆₀ и цинк-тетрафенилпорфирина ZnTPP. Поскольку испаритель и нагреватель подложки в методе горячей стенки представляет собой довольно массивную графитовую конструкцию, после прекращения нагрева остывание пленок происходило медленно. При этом из остатка шихты испарялся порфирин, обладающий меньшей температурой испарения. Кристаллизация в виде наностержней сопровождалась слабым взаимодействием с подложкой и происходила при малом количестве кристаллических зародышей, чему способствовала сохраняющаяся высокая температура подложки.

Исследование состава образцов. Экспериментальные результаты, полученные методом энергодисперсионного анализа,

подтверждают представленные выше объяснения. Найденные данные были перенормированы для исключения вклада от кремниевой подложки. Характеристический пик Si, вызванный данной подложкой, присутствует в спектрограммах при используемых ускоряющих напряжениях первичного электронного пучка порядка 8 кэВ, так как проникающая способность такого пучка намного превышает толщину исследуемых пленок. Использование ускоряющих напряжений первичного электронного пучка ниже 8 кэВ нецелесообразно, так как это влечет за собой резкий спад чувствительности метода. Последний не позволяет детектировать водород (поскольку в его атоме отсутствуют электронные переходы), присутствующий в составе исследуемых органических материалов, и его весовой вклад в конечный результат; тем самым в измерения неизбежно вносится систематическая погрешность. Для удобства экспериментальные результаты энергодисперсионного микроанализа были нормированы на стехиометрический состав (см. таблицу).

Использованное нормирование позволяет анализировать отклонения экспериментальных результатов от расчетных по закладке; полное совпадение результатов со стехиометрическим составом должно давать в таблице значение 1,00. Отклонения в сторону обеднения дают значения меньше единицы, обогащение характеризуется значением больше единицы. Из данных таблицы можно заключить, что полученная пленка ZnTPP является практически стехиометрической, и это означает, что при изготовлении пленок происходил неразру-

Таблица

Результаты определения состава исследуемых соединений

Соединение	Элементный состав, отн. ед.		
	Zn	C	N
ZnTPP	0,99	1,05	0,99
ZnTPP-C ₆₀	1,24	0,95	1,52

Примечания. 1. Использован метод энергодисперсионного анализа. 2. Представлены отношения полученных экспериментальных значений к стехиометрическому составу исследуемых тонкопленочных образцов.

шающий перенос состава исходной шихты в пленку.

Незначительное содержание кислорода (около 0,041 вес. % для ZnTPP и 0,088 вес. % для композита) не представлено в таблице и может быть связано со свободным кислородом и кислородом в парах воды, адсорбированных на поверхности свежизготовленной пленки после ее удаления из вакуумной камеры; полученный результат совсем не обязательно свидетельствует об окислении образцов. Большее содержание кислорода в композитных пленках может быть связано с более развитой поверхностью образца.

Для пленки нанокompозита ZnTPP-C₆₀ наблюдаются значительные отклонения от расчетного значения состава по заложенной шихте. Представленные данные показывают обеднение полученных пленок по углероду с одновременным обогащением по цинку и азоту, т. е. их обогащение по порфириновой фазе, что соответствует электронно-микроскопическим наблюдениям порфириновых кристаллов в виде второй фазы (см. рис. 1, *b*). Согласно расчетам, в пленке содержится примерно 38 % фуллерена вместо 50%-ой начальной закладки по массе. Полученные результаты согласуются с данными для других типов композитных пленок, полученными нами ранее [14].

Рентгенодифрактометрический анализ. Уточнение структуры пленок проводилось путем указанного анализа образцов, выращенных на кремниевой подложке (рис. 2, *a*), на слоистой ориентирующей подложке — свежем сколе слюды-мусковита (рис. 2, *b*) и на бромистом калии (рис. 2, *c*). В работах [26, 27] было показано, что молекулярный кристалл ZnTPP может иметь различную структуру, т. е. проявлять полиморфизм. Исходная поликристаллическая шихта, согласно данным работы [28], состоит из кристаллов, обладающих триклинной сингонией. Однако пленки, полученные авторами указанной работы в неравновесных условиях, имеют аморфную структуру, и в их дифрактограммах проявляется только гало на углах рассеяния 2θ от 7 до 20°.

В работе [29] исследованы процессы образования полиморфных фаз и показано, что энергия образования кристаллических фаз различных сингоний классифицируется по степени уменьшения абсолютных значений энергий кристаллических решеток следующим образом:

$$P1 > I4/m > P2_1/n,$$

причем энергии первых двух структурных модификаций близки и существенно (на 15 кДж/моль) выше, чем третьей, отвечающей моноклинной сингонии. В диапазоне температур 443 – 493 К в исходном образце со структурой *I4/m* происходит зародышеобразование и рост кристаллической фазы *P2₁/n*. Таким образом, в наших образцах можно ожидать образования структурно-совершенных упорядоченных структур, отвечающих минимуму энергии.

На рис. 2, *a* представлена экспериментальная дифрактограмма образцов пленок на кремниевой подложке Si (111). В связи с малой толщиной пленки, основной вклад дают пики, соответствующие подложке; для кремния это пик с углом рассеяния 2θ , равным 28,6°. Видно, что на дифрактограммах пленок ZnTPP имеется широкий пик, находящийся в диапазоне 13 – 14°, что отвечает нанокристаллической составляющей пленки, а также пик в районе 26,1°, что отвечает кристаллам ZnTPP.

Для композита положение пиков несколько смещено, малые интенсивности и ограниченное число зафиксированных пиков не позволяют достоверно определить преобладающий тип кристаллической решетки, однако большое число линий в диапазоне значений 2θ , равном 25 – 27°, скорее соответствуют ячейке *P1*. Возможно, тонкая структура вплоть до интенсивного кремниевого пика вызвана наличием различных кристаллических составляющих в пленке ZnTPP-C₆₀.

Анализ структуры на диэлектрических ориентирующих подложках слюды-мусковита и бромистого калия производился с целью уточнения полученных результатов, и степень кристаллическости пленки здесь оказалась выше. Количество кристаллографических линий от подложки

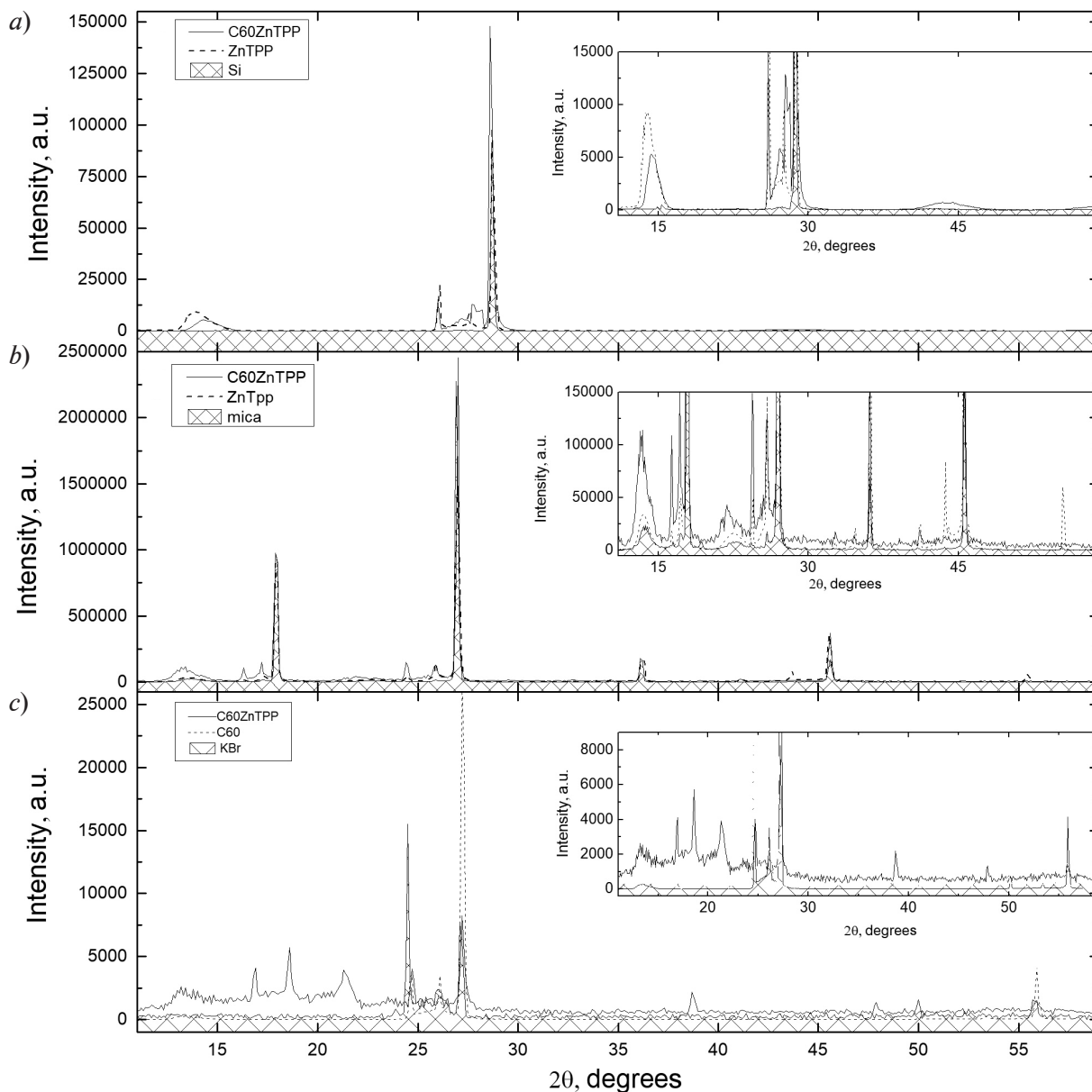


Рис. 2. Дифрактограммы пленок ZnTPP и ZnTPP-C₆₀, выращенных на различных подложках: кремниевой (а), слюды-мусковита (b) и KBr (c). Фон и пики, обусловленные рентгеновской дифракцией от подложек, заштрихованы

слюды в данном случае было гораздо больше, чем от кремниевой подложки и KBr-подложки, и эти линии в значительной степени перекрывали более слабые пики, отвечающие тонкой пленке, однако после их вычитания (на рис. 2 пики подложки заштрихованы) можно выделить набор линий от нанокompозита: 10,9°; 13,2°; 16,3°; 17,2°, 21,9° и 24,4°. На подложке KBr набор линий кристаллической структуры композита

следующий: 13,2°; 16,8°; 17,2°; 21,3°; 38,7° и 47,8°.

В случае тонкой пленки оценивать относительную интенсивность пиков при использовании метода Дебая – Шеррера сложнее, так как в отличие от порошка следует учитывать возможность текстурирования этой пленки. Однако наличие на диэлектрических подложках пика при значении $2\theta = 16 - 17^\circ$ скорее всего исключает

наличие фазы со структурой $P2_1/n$, поскольку для нее в этой области интенсивность линии минимальна [29]. По-видимому, при наших условиях изготовления пленок на подложках осаждается кристаллическая фаза, однако она принадлежит не самой энергетически выгодной сингонии, скорее всего это $P1$.

Спектральные зависимости фотолюминесценции. Поскольку в ранее упомянутой работе [19] было установлено, что рентгеновское облучение меняет спектр поглощения ниже края НОМО-LUMO, то для изучения изменений электронного спектра был выбран метод фотолюминесценции.

На рис 3, *a* представлены спектральные зависимости оптической плотности для ZnTPP как для раствора в толуоле, так и для твердого тела (пленка). Спектры растворов ZnTPP на рис. 3 имеют особенности [30, 31], которые уже хорошо изучены. В спектрах поглощения порфиринов, помимо сильной полосы (полоса Core, или *B*-зона на длинах волн 350 – 400 нм) от электронных разрешенных переходов (матричный элемент не равен нулю), также содержится так называемая *Q*-зона, представляющая

собой совокупность полос в видимой области. В случае симметрии молекулы D_{4h} (металлопорфирин) эта зона должна быть представлена двумя полосами. *Q*-зона является квазизапрещенной, но не по признаку симметрии, а по признаку циклического сопряжения [32] и, как следствие, выражена слабо. На экспериментальных спектрах поглощения в *Q*-зоне присутствуют две полосы: их длины волн составляют 550 и 590 нм. Первая вызвана электронно-колебательным (вибронным) повторением и является более интенсивной вследствие того, что колебания выступают как возмущающий фактор, снимающий квазизапрет. Слабая полоса при 590 нм в спектре поглощения вызвана электронным переходом. При этом разность частот в спектре поглощения (590 и 550 нм на рис. 3, *a*) всегда должна быть меньше, чем в спектре испускания (600 и 650 нм на рис. 3, *b*).

Для пленок позиции пиков поглощения в спектре остались прежними, при этом видно расщепление вибронного пика при 550 нм на две составляющие. На рис 3, *b* представлены спектры фотолюминесценции пленок и раствора в толуоле. Следует

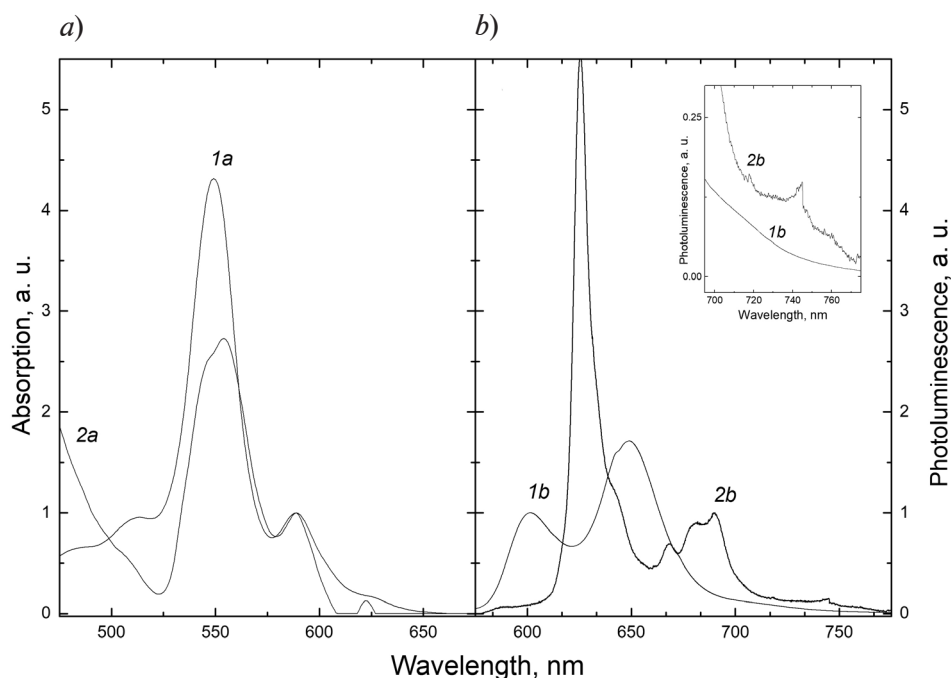


Рис. 3. Спектры оптической плотности (*a*) и фотолюминесценции (*b*) растворов ZnTPP в толуоле (*1a*, *1b*) и пленок ZnTPP толщиной 300 нм на подложке Si (111) (*2a*, *2b*)

отметить зеркальную симметрию по положению и интенсивности спектров поглощения и испускания для растворов, которая обусловлена принадлежностью полос поглощения и испускания одному электронному переходу, на который налагаются колебания; другими словами, оба спектра принадлежат колебательной структуре одного электронного перехода [32].

Однако для тонких пленок положение и форма пиков фотолюминесценции не соответствуют таковым для пиков, относящихся к раствору ZnTPP.

Во-первых, спектр фотолюминесценции пленок смещен в длинноволновую область примерно на 30 нм. Батохромное смещение связано, по данным работы [33], со стэкинг-взаимодействием π - π в делокали-

зованной системе электронов макроцикла при образовании упорядоченной фазы порфирина, в основном в форме нековалентно связанных димеров $(ZnTPP)_2$.

Во-вторых, для твердотельной фазы нарушена зеркальная симметрия спектров излучения и поглощения по интенсивности, и наиболее интенсивной в спектре излучения становится линия, связанная с электронным переходом, ранее квазизапрещенным.

В-третьих, на спектре фотолюминесценции пленок, по сравнению с растворами, проявляется новый длинноволновый пик излучения при 745 нм, связанный, по-видимому, с фосфоресценцией. Ранее отмечалось, что растворы металлопорфиринов обладают фосфоресценцией, но только при низких температурах. Введение в органиче-

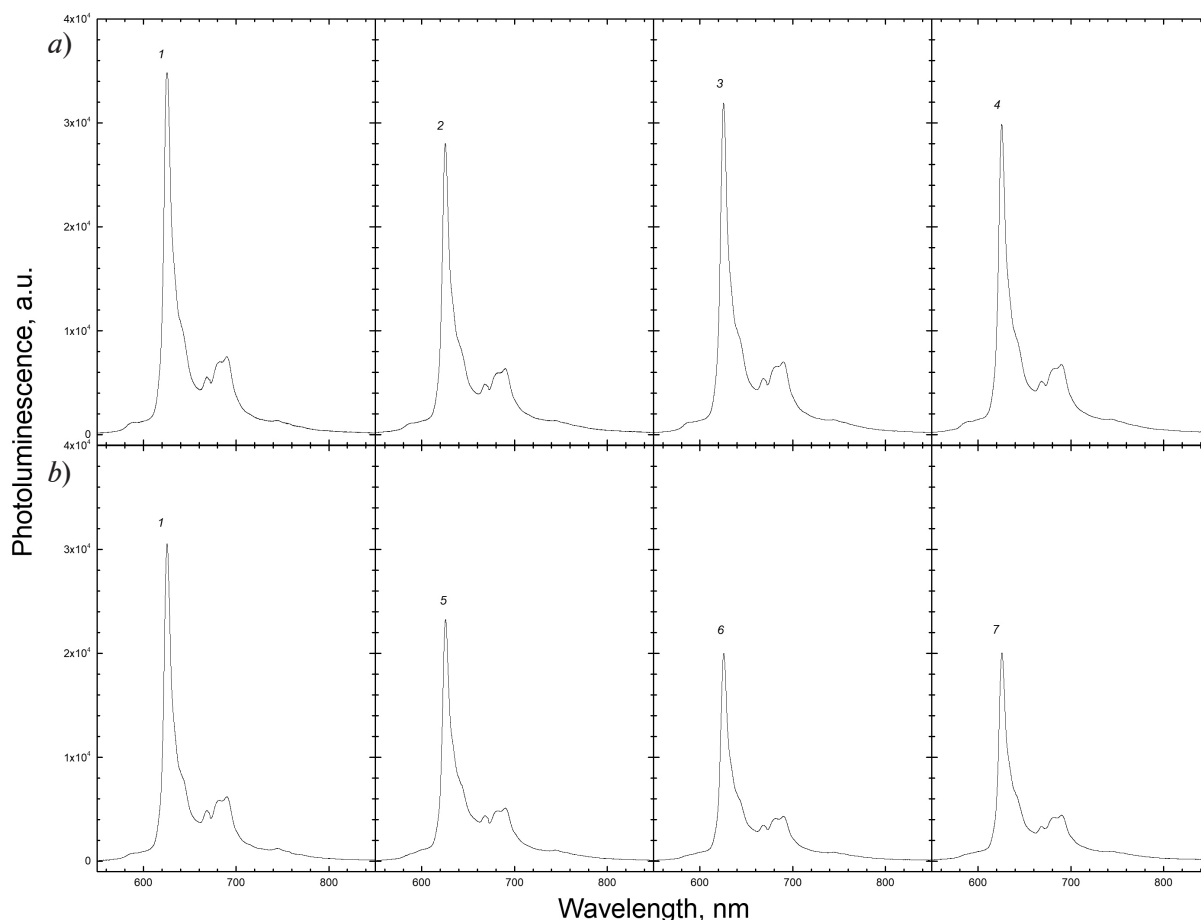


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пленок ZnTPP (a) и ZnTPP-C₆₀ (b) до облучения (1) и после рентгеновского облучения различными дозами (в 10⁵ Р): 1,20 (2); 2,65 (3); 4,51 (4); 0,62 (5); 1,45 (6); 2,69 (7)

скую молекулу тяжелого или парамагнитного атома приводит к «перемешиванию» волновых функций синглетных и триплетных состояний со снятием интеркомбинационного запрета, и, как следствие, к возрастанию вероятности синглет-триплетных переходов. Из возбужденного состояния молекула может релаксировать не только путем конверсии в основное состояние, но и безызлучательно перейти в метастабильное триплетное состояние [32]. При этом спин-орбитальное взаимодействие служит причиной, нарушающей интеркомбинационный запрет. Из полученных данных можно сделать вывод, что нарушение интеркомбинационного запрета может быть вызвано образованием различного рода структур, например таких, как порфириновые димеры.

Влияние рентгеновского излучения на фотолюминесценцию образцов. Спектры фотолюминесценции порфириновых и композитных образцов, зарегистрированные до и после их облучения соответствующими дозами, представлены на рис. 4. Видно, что интенсивность фотолюминесценции для чисто порфиринового образца ZnTPP

(рис. 4, *a*) выше, чем для нанокompозитного образца ZnTPP-C₆₀ (рис. 4, *b*). Это объясняется проявлением сильных акцепторных свойств фуллерена и переносом фотовозбужденного заряда на фуллереновую молекулу в нанокompозите ZnTPP-C₆₀ [5]. Более слабое изменение интенсивности фотолюминесценции, чем полученное в работе [5], в данном случае связано с образованием второй фазы и обеднением нанокompозита в отношении фуллерена, по сравнению с его стехиометрическим составом. Для всех исследуемых образцов после рентгеновского облучения первой дозой наблюдалось падение интенсивности фотоэмиссии при сохранении в спектре положения линий и их формы. Для выяснения поведения интенсивности фотолюминесценции образцов после их дальнейшего облучения, полученные спектры были разложены на составляющие линии излучения формы Лоренца и построены дозовые зависимости суммарной относительной интенсивности спектральных линий флуоресценции, вызванных как электронными, так и вибранными переходами на энергетических шкалах (рис. 5), а также линий фосфоресценции.

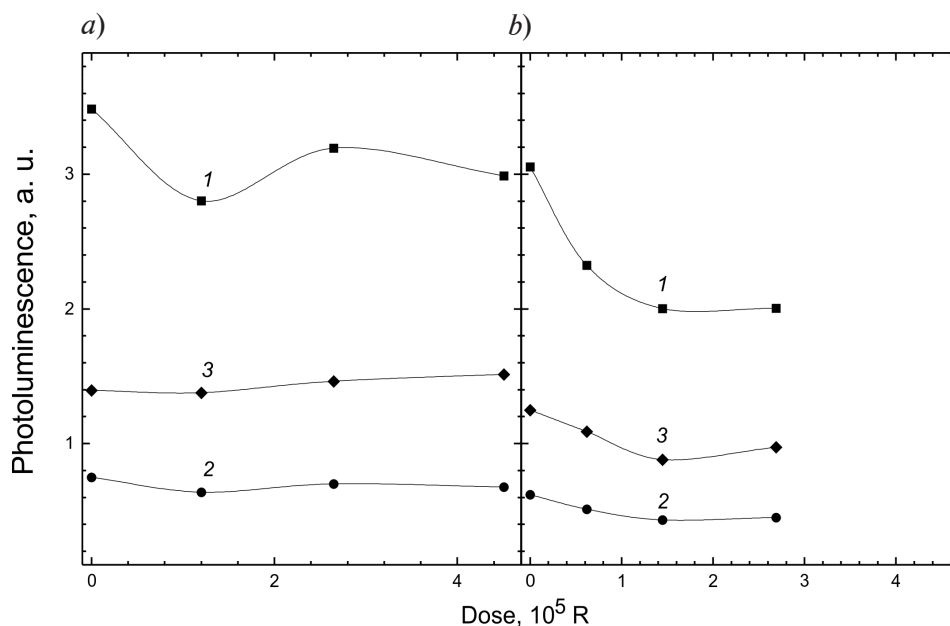


Рис. 5. Зависимости относительной интенсивности полос флуоресценции (1, 2) и фосфоресценции (3) от дозы рентгеновского излучения для образцов ZnTPP (*a*) и ZnTPP-C₆₀ (*b*). Представлены данные для пиков, обусловленных электронными (1) и электронно-колебательными (2) переходами

На графиках видно, что дозовые зависимости фотолюминесценции различаются для электронной и электронно-колебательной составляющих спектра, причем как для пленок чистого ZnTPP, так и композита. Интенсивность электронно-колебательной составляющей постепенно убывает на 10 – 15 % по мере роста дозы облучения. Что касается электронной составляющей полосы флуоресценции, то дозовая зависимость ее относительной интенсивности выражена слабее для чистого ZnTPP, чем для композитного материала. Если для пленок ZnTPP интенсивность излучательного электронного перехода после падения на 20 % практически восстанавливается, то для пленок композитных материалов падение интенсивности более существенно (на 50 %) и носит монотонный характер.

Объяснить такой вид полученных дозовых зависимостей можно, исходя из следующих предположений.

Для чистого ZnTPP влияние рентгеновского излучения в данном диапазоне доз оказывается слабым и ведет в целом к незначительному падению интенсивности фотоэмиссии, связанному с ростом дефектов, способствующих безызлучательной рекомбинации. При этом относительный вклад фосфоресценции несколько растет.

Для композитных пленок отмечается более сильное падение интенсивности флуоресценции, обусловленной электронным излучательным переходом (до 50 %), что, по-видимому, связано с тем, что облучение ведет к росту вероятности эффекта тушения люминесценции ввиду переноса энергии фотовозбуждения носителя на фуллерен.

Таким образом, можно предположить, что появление радиационных дефектов в исследуемом композитном соединении (при облучении в выбранном диапазоне доз) приводит к росту вероятности как интеркомбинационного перехода, так и к росту вероятности переноса фотовозбуждения носителя на акцепторную молекулу фуллерена. Эффект должен проявляться сильнее при увеличении поверхности границ раздела двух фаз.

Заключение

Представлены результаты исследований тонких пленок цинк-тетрафенилпорфирина (ZnTPP) и нанокompозитных пленок цинк-тетрафенилпорфирина с фуллереном (ZnTPP-C₆₀), изготовленных в квазиравновесных условиях.

Исследованы как морфология поверхности объектов методом растровой электронной микроскопии, так и структура этих пленок рентгенодифрактометрическим методом. Совокупность данных методов позволила установить образование кристаллической пленки ZnTPP на кремниевой подложке и наличие двухфазной системы в пленках ZnTPP-C₆₀ при фазовом соотношении 1,3 : 1,0 по массе.

Методом энергодисперсионного микроанализа были обнаружены частичные потери фуллереновой фазы в нанокompозитных пленках ZnTPP-C₆₀, по сравнению с расчетным значением.

Различия в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции в растворах ZnTPP и в полученной пленке ZnTPP свидетельствуют о формировании упорядоченной фазы. Получены данные о кристаллической структуре пленок с образованием решетки типа P1. Показано проявление фосфоресценции в кристаллических пленках ZnTPP уже при комнатной температуре.

Исследованы изменения спектров фотолюминесценции тонких пленок ZnTPP и нанокompозитных пленок ZnTPP-C₆₀ после рентгеновского облучения дозами от $1 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^5$ Р. Установлено, что крупнокристаллические пленки чистого ZnTPP достаточно стабильны к воздействию данных доз рентгеновского излучения.

В случае композитных пленок ZnTPP-C₆₀ дозовые зависимости различаются для электронного и электронно-колебательного вкладов в интенсивность фотолюминесценции. Значительное (до 50 %) падение интенсивности полосы фотолюминесценции, обусловленной электронным переходом, скорее всего, связано с ростом вероятности переноса фотовозбуждения носителя на молекулу фуллерена и, соответственно, с ро-



стом вероятности эффекта тушения фотолюминесценции. При этом относительная интенсивность электронно-колебательной полосы в спектре фотолюминесценции

композитных пленок слабо зависит от радиационной дозы, что может объясняться достаточно высокими значениями постоянных времени этих процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Dennler G., Scharber M.C., Brabec C.J.** Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells // *Advanced Materials*. 2009. Vol. 21. No. 13. Pp. 1323–1338.
2. **Peumans P., Yakimov A., Forrest S.R.** Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells // *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 93. No. 7. Pp. 3693–3723.
3. **Katz E.A.** Nanostructured materials for solar energy conversion. Ed. T. Soga. Amsterdam: Elsevier, 2006. 600 p.
4. **Mazzone G., Alberto M.E., De Simone B.C., Marino T., Russo N., Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C.** Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2010. Vol. 14. No. 7. Pp. 759–792.
5. **Елистратова М.А., Захарова И.Б., Романов Н.М., Паневин В.Ю., Квятковский О.Е.** Спектральная зависимость фотолюминесценции тонких пленок молекулярных комплексов $ZnTPP-C_{60}$ и $CuTPP-C_{60}$ // *Физика и техника полупроводников*. 2016. Вып. 9. С. 1213–1219.
6. **Guolun Z., Wu J., Wang Y., Li R., Xu J., Sun J.** Photo- and electro-luminescent properties of 5,10,15,20-tetra-*p*-tolyl-21H,23H-porphine doped poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] films // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. No. 11. Pp. 3340–3344.
7. **Wrobel D., Siejak A., Siejak P.** Photovoltaic and spectroscopic studies of selected halogenated porphyrins for their application in organic solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010. Vol. 94. No. 3. Pp. 492–500.
8. **Chen Y., Li G., Pandey R.K.** Synthesis of bacteriochlorins and their potential utility in photodynamic therapy (PDT) // *Current Organic Chemistry*. 2004. Vol. 8. No. 12. Pp. 1105–1134.
9. **Durantini J., Marisa G.M., Funes S.M., Durantini E.N., Fungo F., Dittrich T., Otero L., Gervaldo M.** Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers // *Organic Electronics*. 2012. Vol. 13. No. 4. Pp. 604–614.
10. **Seo K.D., Lee M.J., MinSong H., Seok H., Hwan K., Kima K.** Novel *D*- π -*A* system based on zinc porphyrin dyes for dye-sensitized solar cells: Synthesis, electrochemical, and photovoltaic properties // *Dyes and Pigments*. 2012. Vol. 94. No. 1. Pp. 143–149.
11. **Muthukumar P., Abraham J.S.** Highly sensitive detection of HCl gas using a thin film of meso-tetra(4-pyridyl)porphyrin coated glass slide by optochemical method // *Sensors and Actuators. B: Chemical*. 2011. Vol. 159. No. 1. Pp. 238–244.
12. **Elistratova M.A., Zakharova I.B., Kvyatkovskii O.E., Zakharchuk I., Lähderanta E., Makarova T.L.** Electronic structure, optical and magnetic properties of tetraphenylporphyrins-fullerene molecular complexes // *J. Phys. Conference Series*. 2016. Vol. 690. P. 012012.
13. **Захарова И.Б., Зиминов В.М., Романов Н.М., Квятковский О.Е., Макарова Т.Л.** Оптические и структурные свойства пленок фуллере-на с добавлением теллурида кадмия // *Физика твердого тела*. 2014. № 5. С. 1024–1029.
14. **Романов Н.М., Захарова И.Б.** Состав и структура тонких пленок на основе металлопорфириновых комплексов // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2016. № 2 (242). С. 9–18.
15. **Fratoddi I., Battocchio C., D'Amato R., Di Egidio G.P., Ugo L., Polzonetti G., Russo M.V.** Diethynyl-Zn-porphyrin-based assemblies: optical and morphological studies of nanostructured thin films // *Mat. Sci. Eng.* 2003. Vol. 23. No. 6. Pp. 867–871.
16. **Konenkamp R., Priebe G., Pietzak B.** Carrier mobilities and influence of oxygen in C_{60} films // *Phys. Rev. B. Condensed Matter and Materials Physics*. 1999. Vol. 60. No. 16. Pp. 11804–11808.
17. **Антина Е.В., Баланицева Е.В., Березин М.Б.** Окислительная деструкция порфиринов и металлопорфиринов в политермальных условиях // *Журнал общей химии*. 2011. Т. 81. № 6. С. 1029–1037.
18. **Kim H., Kim W., Mackeyev Y., Lee G-S., Kim H-J., Tachikawa T., Hong S., Lee S., Kim J., Wilson L.J., Majima T., Alvarez P.J.J., Choi W., Lee J.** Selective oxidative degradation of organic pollutants by singlet oxygen-mediated photosensitization: tin porphyrin versus C_{60} aminofullerene systems // *Environ Sci. Technol.* 2012. Vol. 46. No. 17. Pp. 9606–9613.
19. **El-Nahass M.M., Ammar A.H., Atta A.A., Farag A.A.M., El-Zaidia E.F.M.** Influence of X-ray irradiation on the optical properties of CoMTPP thin films // *Optics Commun.* 2011. Vol. 284. No. 9. Pp. 2259–2263.

20. Manas D., Manas M., Stanek M., Ovsik M., Bednarik M., Mizera A., Navratil J. Micromechanical properties of surface layer of HDPE modified by beta irradiation // International Journal of Mechanics. 2014. Vol. 8. Pp. 150–157.
21. Basiuk V.A., Albarrán G., Basiuk E.V., Saniger J.-M. Stability of interstellar fullerenes under high-dose γ -irradiation: new data // Advances in Space Research. 2005. Vol. 36. No. 2. Pp. 173–177.
22. Elistratova M.A., Zakharova I.B., Romanov N.M. X-ray radiation influence on photoluminescence spectra of composite thin films based on C_{60} -CdTe. J. Phys. Conf. Ser. 2015. Vol. 586. P. 012002.
23. Cataldo F., Ursinib O., Angelinib G. Radiation-cured polyisoprene/ C_{60} fullerene nanocomposite. Part 2: Synthesis in decalin // Radiation Physics and Chemistry. 2008. Vol. 77. No. 6. Pp. 742–750.
24. Todd A.M., Zhua T., Zhang F., Zhang C.U., Berger A.D., Xu J. Performance degradation of P3HT:PCBM polymer/fullerene photovoltaic cells under gamma irradiation // ECS Transactions. 2009. Vol. 25. No. 11. Pp. 103–111.
25. Романов Н.М., Захарова И.Б., Lähderanta E. Диагностика тонких пленок фуллерен/теллурид кадмия и их стабильности под действием рентгеновского излучения методом ИК-спектроскопии // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 12. С. 50–55.
26. Perlovich G.L., Golubchikov O.A., Klueva M.E. Thermodynamics of porphyrin sublimation // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2000. Vol. 4. No. 8. Pp. 699–706.
27. Byrn M.P., Curtis C.J., Hsiou Y., Khan S.I., Sawin P.A., Tendick S.K., Strouse C.E. Porphyrin sponges: conservative of host structure in over 200 porphyrin-based lattice clathrates // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. No. 21. Pp. 9480–9497.
28. Zeyada H.M., Makhlof M.M., Ali M.A. Structural, optical and dispersion properties of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin zinc thin films // J. Appl. Phys. 2016. Vol. 55. No. 2. Pp. 022601–022608.
29. Perlovich G.L., Zielenkiewicz W., Kaszkur Z., Utzig E., Golubchikov O.A. Thermophysical and structural properties of crystalline solvates of tetraphenylporphyrin and their zinc, copper and cadmium metallo-complexes // Thermochimica Acta. 1998. Vol. 311. No. 1-2. Pp. 163–171.
30. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадилов Р.М., Майер Г.В., Семенишин Н.Н., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесценция металло-комплексов хелат-замещенного тетраметилпорфирина // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 2. С. 134–138.
31. Gouterman M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings // The Porphyrins. Vol. 3. Ed. D. Dolphin. New York: Academic Press, 1978. Pp. 161–165.
32. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия порфиринов // Успехи физических наук. 1963. Т. 79. Вып. 2. С. 173–234.
33. Zhang X.-L., Jiang J.-W., Liu Y.-T., Lou S.-T., Gao C.-L., Jin Q.-Y. Identifying the assembly configuration and fluorescence spectra of nanoscale zinc-tetraphenylporphyrin. aggregates with scanning tunneling microscopy // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. March 07. Art. 22756. Pp. 227561–227567.

Статья поступила в редакцию 06.02.2018, принята к публикации 03.03.2018.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РОМАНОВ Николай Михайлович – аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

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, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
zakharova@rphf.spbstu.ru

ЕЛИСТРАТОВА Марина Анатольевна – младший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
marina.elistratova@mail.ioffe.ru

ЛАХДЕРАНТА Эрkki — доктор наук, профессор Лаппеенрантского технологического университета, г. Лаппеенранта, Финляндия.

Skinnarilankatu 34, 53850, Lappeenranta, Finland
Erkki.Lahderanta@lut.fi

REFERENCES

- [1] **G. Dettle, M.C. Scharber, C.J. Brabec**, Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells, *Advanced Materials*. 21 (13) (2009) 1323–1338.
- [2] **P. Peumans, A. Yakimov, S.R. 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, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [4] **G. Mazzone, M.E. Alberto, B.C. de Simone, et al.**, Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells, *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 14 (7) (2010) 759–792.
- [5] **M.A. Elistratova, I.B. Zakharova, N.M. Romanov, et al.**, Photoluminescence spectra of thin films of ZnTPP-C₆₀ and CuTPP-C₆₀ molecular complexes, *Semiconductors*. 50 (9) (2016) 1191–1197.
- [6] **Z. Guolun, J. Wu, Y. Wang, et al.**, Photo- and electroluminescent properties of 5,10,15,20-tetra-*p*-tolyl-21H,23H-porphine doped poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] films, *Thin Solid Films*. 517 (11) (2009) 3340–3344.
- [7] **D. Wrobel, A. Siejak, P. Siejak**, Photovoltaic and spectroscopic studies of selected halogenated porphyrins for their application in organic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 94 (3) (2010) 492–500.
- [8] **Y. Chen, G. Li, R.K. Pandey**, Synthesis of bacteriochlorins and their potential utility in photodynamic therapy (PDT), *Current Organic Chemistry*. 8 (12) (2004) 1105–1134.
- [9] **J. Durantini, G.M. Marisa, S.M. Funes, et al.**, Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers, *Organic Electronics*. 13 (4) (2012) 604–614.
- [10] **K.D. Seo, M.J. Lee, H. MinSong, et al.**, Novel *D-π-A* system based on zinc porphyrin dyes for dye-sensitized solar cells: Synthesis, electrochemical, and photovoltaic properties, *Dyes and Pigments*. 94 (1) (2012) 143–149.
- [11] **P. Muthukumar, J.S. Abraham**, Highly sensitive detection of HCl gas using a thin film of mesotetra(4-pyridyl)porphyrin coated glass slide by optochemical method, *Sensors and Actuators. B. Chemical*. 159 (1) (2011) 238–244.
- [12] **M.A. Elistratova, I.B. Zakharova, O.E. Kvyatkovskii, et al.**, Electronic structure, optical and magnetic properties of tetraphenylporphyrins-fullerene molecular complexes, *J. Phys., Conference Series*. 690 (2016) 012012.
- [13] **I.B. Zakharova, V.M. Ziminov, N.M. Romanov, et al.**, Optical and structural properties of fullerene films doped with cadmium telluride, *Physics of the Solid State*. 56 (5) (2014) 1064–1070.
- [14] **N.M. Romanov, I.B. Zakharova**, The composition and the structure of thin films based on metalporphyrin complexes, *St. Petersburg Polytechnical University Journal, Physics and Mathematics*. (2) (2016) 1–7.
- [15] **I. Fratoddi, C. Battocchio, R. D'Amato, et al.**, Diethynyl-Zn-porphyrin-based assemblies: optical and morphological studies of nanostructured thin films, *Mat. Sci. Eng.* 23 (6) (2003) 867–871.
- [16] **R. Konenkamp, G. Priebe, B. Pietzak**, Carrier mobilities and influence of oxygen in C₆₀ films, *Phys. Rev. B. Condensed Matter and Materials Physics*. 60 (16) (1999) 11804–11808.
- [17] **E.V. Antina, E.V. Balantseva, M.B. Berezin**, Oxidative degradation of porphyrins and metalloporphyrins under polythermal conditions, *Russian Journal of General Chemistry*. 81 (6) (2011) 1222–1230.
- [18] **H. Kim, W. Kim, Y. Mackeyev, et al.**, Selective oxidative degradation of organic pollutants by singlet oxygen-mediated photosensitization: tin porphyrin versus C₆₀ aminofullerene systems, *Environ Sci. Technol.* 46 (17) (2012) 9606–9613.
- [19] **M.M. El-Nahass, A.H. Ammar, A.A. Atta, et al.**, Influence of X-ray irradiation on the optical properties of CoMTPP thin films, *Optics Commun.* 284 (9) (2011) 2259–2263.
- [20] **D. Manas, M. Manas, M. Stanek, et al.**, Micromechanical properties of surface layer of HDPE modified by beta irradiation, *Intern. J. Mech.* 8 (2014) 150–157.
- [21] **V.A. Basiuk, G. Albarrón, E.V. Basiuk, J.-M. Saniger**, Stability of interstellar fullerenes under high-dose γ -irradiation: new data, *Advances in Space Research*. 36 (2) (2005) 173–177.
- [22] **M.A. Elistratova, I.B. Zakharova, N.M. Romanov**, X-ray radiation influence on photoluminescence spectra of composite thin films based on C₆₀<CdTe>, *J. Phys., Conf. Ser.* 586 (2015) 012002.
- [23] **F. Cataldo, O. Ursinib, G. Angelinib**, Radiation-cured polyisoprene/C₆₀ fullerene nanocomposite, Part 2, Synthesis in decalin, *Rad. Phys. Chem.* 77 (6) (2008) 742–750.

[24] A.M. Todd, T. Zhua, F. Zhang, et al., Performance degradation of P3HT:PCBM polymer/fullerene photovoltaic cells under gamma irradiation, *ECS Trans.* 25 (11) (2009) 103–111.

[25] N.M. Romanov, I.B. Zakharova, E. Lähderanta, Diagnostics of thin films of fullerene / cadmium telluride and their stability under X-ray radiation by IR spectroscopy // *Optical Journal.* 84 (12) (2017) 50–55.

[26] G.L. Perlovich, O.A. Golubchikov, M.E. Klueva, Thermodynamics of porphyrin sublimation, *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 4 (8) (2000) 699–706.

[27] M.P. Byrn, C.J. Curtis, Y. Hsiou, et al., Porphyrin sponges: conservative of host structure in over 200 porphyrin-based lattice clathrates, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (21) (1993) 9480–9497.

[28] H.M. Zeyada, M.M. Makhlof, M.A. Ali, Structural, optical and dispersion properties of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin zinc thin films, *J. Appl. Phys.* 55 (2) (2016) 022601–022608.

[29] G.L. Perlovich, W. Zielenkiewicz, Z. Kaszkur, et al., Thermophysical and structural properties of crystalline solvates of tetraphenylporphyrin and their zinc, copper and cadmium metallo-complexes, *Thermochimica Acta.* 311 (1-2) (1998) 163–171.

[30] R.T. Kuznetsova, E.G. Ermolina, R.M. Gadirov, et al., Luminescence of metal complexes of chelate substituted tetraphenylporphyrin, *High Energy Chemistry.* 44 (2) (2010) 134–138.

[31] M. Gouterman, Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings, *The Porphyrins*, Vol. 3, Ed. D. Dolphin, Academic Press, New York (1978) 161–165.

[32] G.P. Gurinovich, A.N. Sevchenko, K.N. Solov'ev, The spectroscopy of the porphyrins, *Soviet Physics Uspekhi.* 6 (1) (1963) 67–105.

[33] X.-L. Zhang, J.-W. Jiang, Y.-T. Liu, et al., Identifying the assembly configuration and fluorescence spectra of nanoscale zinc-tetraphenylporphyrin aggregates with scanning tunneling microscopy, *Sci. Rep.* 6 (2016) 227561–227567.

Received 06.02.2018, accepted 03.03.2018.

THE AUTHORS

ROMANOV Nikolay M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
nikromanov.90@gmail.com

ZAKHAROVA Irina B.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
zakharova@rphf.spbstu.ru

ELISTRATOVA Marina A.

Ioffe Institute of RAS
26 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
marina.elistratova@mail.ioffe.ru

LÄHDERANTA Erkki

Lappeenranta University of Technology
Skinnarilankatu 34, 53850 Lappeenranta, Finland
Erkki.Lahderanta@lut.fi