

Nghiên cứu chế tạo vật liệu Zinc phthalocyanines: Đặc trưng cấu trúc và tính chất quang

Trần Hà*, Nguyễn Thị Hồng, Vũ Văn Liệu, Vũ Thị Xen

Trung tâm Ươm tạo công nghệ và Doanh nghiệp khoa học công nghệ,
Viện Ứng dụng Công nghệ, C6 Thanh Xuân Bắc, phường Thanh Xuân Bắc, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/3/2023; ngày chuyển phản biện 12/3/2023; ngày nhận phản biện 10/4/2023; ngày chấp nhận đăng 12/4/2023

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu Zinc phthalocyanines (ZnPc) được chế tạo thông qua hai phương pháp chính: hóa ướt và lắng đọng hơi hóa học (CVD). Các phương pháp này giúp điều chỉnh kích thước tinh thể, hình dạng và tính chất của vật liệu ZnPc. Để khảo sát đặc trưng cấu trúc và tính chất của vật liệu, nhiều kỹ thuật phân tích đã được áp dụng, bao gồm phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ UV-Vis, phổ tán xạ Raman và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Kết quả từ phổ XRD cho thấy, ZnPc có cấu trúc tinh thể pha β , với các hằng số mạng $a=19,4$ Å và $b=4,79$ Å, điều này chỉ ra sự sắp xếp định hướng đặc biệt trong vật liệu. Phổ UV-Vis giúp xác định các đặc điểm quang học của ZnPc, cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh mẽ trong vùng cực tím và khả năng truyền qua ở vùng khả kiến. Phổ FTIR và Raman xác nhận thành phần liên kết hóa học của ZnPc, đồng thời chỉ ra sự hiện diện của các liên kết C-H, C-N và C-C đặc trưng cho cấu trúc phân tử này. Những kết quả này chỉ ra rằng vật liệu ZnPc pha β có những đặc tính lý hóa ưu việt, phù hợp với các ứng dụng trong các thiết bị quang điện, cảm biến và các nghiên cứu về năng lượng mặt trời.

Từ khóa: cấu trúc tinh thể β , lắng đọng hơi hóa học, Zinc phthalocyanines.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.4, 2.5

Fabrication of Zinc phthalocyanines: Characterisation and optical properties

Ha Tran*, Thi Hong Nguyen, Van Lieu Vu, Thi Xen Vu

Nacentech Technology and Business Incubator Center, National Center for Technological Progress,
C6 Thanh Xuan Bac, Thanh Xuan Bac Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 10 March 2023; revised 10 April 2023; accepted 12 April 2023

Abstract:

In this study, Zinc phthalocyanines (ZnPc) materials were synthesised using two main methods: wet chemical synthesis and chemical vapour deposition (CVD). These methods help control the crystal size, morphology, and properties of the ZnPc material. To investigate the structural characteristics and properties of the material, various analytical techniques were employed, including X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectra, Raman scattering, and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The XRD results reveal that ZnPc has a β -phase crystal structure, with lattice constants $a=19.4$ Å and $b=4.79$ Å, indicating a specific oriented arrangement in the material. UV-Vis spectra provide information about the optical properties of ZnPc, showing strong absorption in the ultraviolet region and transmission in the visible range. FTIR and Raman spectra confirm the chemical bonding of ZnPc, revealing the presence of C-H, C-N, and C-C bonds characteristic of this molecular structure. These results suggest that ZnPc in the β -phase possesses excellent physicochemical properties, making it suitable for applications in optoelectronic devices, sensors, and solar energy research.

Keywords: β -crystal structure phase, chemical vapour deposition, Zinc phthalocyanines.

Classification numbers: 1.3, 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: tranha.khcn@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Các chất bán dẫn vô cơ truyền thống đã được nghiên cứu nhiều, đã đạt được nhiều thành tựu và đã đạt đến giới hạn về kích thước linh kiện. Do đó, cần phải có các quy trình công nghệ sử dụng các thiết bị chế tạo bằng phương pháp vật lý ở các điều kiện chân không cao và nhiệt độ cao. Trong những năm gần đây các chất bán dẫn hữu cơ đã được ứng dụng để tạo ra các thiết bị quang điện. Các nhà nghiên cứu phát hiện tiềm năng ứng dụng của vật liệu hữu cơ trong chế tạo cảm biến nhạy quang. Chất bán dẫn hữu cơ có một số ưu điểm nổi bật khi so sánh với các vật liệu bán dẫn vô cơ như phương pháp chế tạo đơn giản bằng các phản ứng hóa học không yêu cầu các thiết bị chế tạo phức tạp ở chân không cao và nhiệt độ cao, chi phí chế tạo thấp. Trong số rất nhiều hợp chất hữu cơ, phthalocyanine sở hữu nhiều tính chất nổi bật như tính phẳng, tính đối xứng và tính định xứ điện tử khiến chúng trở thành một lựa chọn hoàn hảo để sử dụng trong nhiều ứng dụng quang điện tử như pin mặt trời, điốt phát sáng, cảm biến. Vật liệu phthalocyanine đã được sử dụng rộng rãi trong điốt và pin mặt trời nhiều lớp do phản ứng quang dẫn và quang điện đầy hứa hẹn [1-6]. Tiềm năng của ZnPc là một vật liệu bán dẫn hữu cơ thích hợp cho việc chế tạo cảm biến nhạy quang. Do đó, vật liệu này cần được nghiên cứu bằng cách tối ưu hóa cấu trúc tinh thể của vật liệu để nâng cao hiệu quả chuyển đổi năng lượng của vật liệu [7]. ZnPc cấu trúc liên hợp π và hoạt động như một vật liệu bán dẫn với hạt tải điện là lỗ trống [8]. Vật liệu đã được nghiên cứu và chỉ ra triển vọng trong nhiều thiết bị điện tử và quang điện tử [9, 10] do có phổ hấp thụ rộng trong vùng khả kiến và không độc hại đối với môi trường [11]. Mặc dù một số nghiên cứu đã được tiến hành trên ZnPc, theo khảo sát tài liệu của chúng tôi, ZnPc được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp hóa ướt là phổ biến. Tuy nhiên, do hiệu suất của phản ứng hóa học tạo thành hóa ướt không xảy ra hoàn toàn, do vậy sản phẩm tạo thành ZnPc còn chứa nhiều tiền chất ban đầu, nên độ tinh khiết ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu. Một trong những mục đích chính của nghiên cứu này là tổng hợp vật liệu ZnPc có độ tinh khiết cao, kết tinh tinh thể tốt. Các tính chất quang của vật liệu ZnPc được đánh giá dựa trên các tính chất cấu trúc, hình thái và quang học của vật liệu ZnPc bay hơi được nghiên cứu cho khả năng chế tạo ma trận cảm biến nhạy quang.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Hóa chất: Zinc (II) acetate, phthalonitrile, nitrobenzene, dichloromethane (CH_2Cl_2) có nguồn gốc xuất xứ từ Sigma-Aldrich. Nước khử ion (DI water $18,2 \text{ Mohm.cm}^{-1}$) có nguồn gốc xuất xứ Việt Nam. Acetone, Diethyl ether có xuất xứ từ Merk. Bình khí Ar, 99,99%, bình khí O_2 , 99,99%, có nguồn gốc xuất xứ từ Messer.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

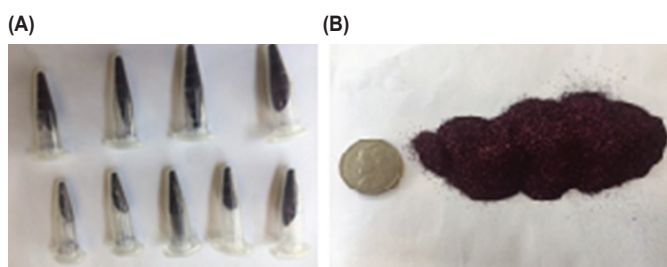
Phương pháp hóa ướt: Quy trình thực hiện 1 thí nghiệm để tạo 1 g bột thành phẩm như sau: Pha dung dịch gồm 100 ml zinc (II) acetate nồng độ 2 mmol (gọi là dung dịch 1). Pha dung dịch 2 gồm 100 ml phthalonitrile nồng độ 10 mmol. Nhỏ từ từ dung dịch zinc (II) acetate bằng bình nhỏ giọt có tốc độ 1 giọt/giây trong thời gian 15 phút vào dung dịch phthalonitrile phản ứng xảy ra. Hệ khuấy tự động đặt trong tủ hút thí nghiệm. Lọc rửa sản phẩm tiến hành ba bước theo thứ tự như sau: rửa mẫu 6 lần với nước khử ion có điện trở $18,2 \text{ Mohm.cm}^{-1}$, dung dịch acetone và cuối cùng với dung dịch diethyl ether. Sấy khô mẫu trong hệ chân không gia nhiệt. Sản phẩm được cho vào lọ sấy chân không áp suất 0,05 Torr ở nhiệt độ 45°C và sấy trong thời gian 8 giờ để loại bỏ các dung môi và làm khô mẫu trong buồng chân không.

Phương pháp lắng đọng hơi hóa học tinh sạch Zinc phthalocyanines: Phương pháp chế tạo hóa ướt ban đầu tạo ra các tinh thể ZnPc tuy nhiên do yêu cầu về độ tinh khiết nên nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp tinh sạch bằng lắng đọng hóa học pha hơi ở nhiệt độ thấp. Mỗi mẻ tinh sạch sử dụng 0,5 g bột ZnPc đã tổng hợp được từ chế tạo hóa ướt. Mẫu thí nghiệm được đặt vào trong hệ lò ống nằm ngang có đường kính ống 2,54 cm và chiều dài ống thạch anh 75 cm. Hệ được hút chân không trong thời gian 60 phút bằng bơm chân không, hệ có đồng hồ đo hiển thị giá trị áp suất 5.10^{-2} Torr . Trong quá trình đó đặt khí thổi 100 SCCM (Standard cubic centimeters per minute (SCCM) là đơn vị đo tốc độ dòng chảy của chất khí) bằng hệ MFC (Mass flow controller là một hệ điều khiển lưu lượng khí) trong thời gian 10 phút để loại bỏ khí và tạp chất. Sau đó, hệ được nâng nhiệt độ từ 25°C lên 450°C với bước tăng nhiệt 5°C trong thời gian nâng nhiệt 90 phút. Sau đó thổi khí Ar với lưu lượng 2 SCCM để là khí mang tạo thành dòng chảy tầng (laminar) để tạo ra sự lắng đọng của ZnPc trên đế thời gian lắng đọng này là 2 giờ và sau đó hạ nhiệt độ mẫu về nhiệt độ phòng, tiến hành thu hồi mẫu ZnPc.

Phương pháp phân tích: Cấu trúc tinh thể và tính chất quang học của ZnPc được phân tích bằng cách sử dụng máy đo nhiễu xạ tia X (XRD) (Malvern Panalytical, Hãng sản xuất: Vương quốc Anh), kính hiển vi điện tử quét và quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDS) (NOVA NANO SEM, FEI 450 (Hãng sản xuất: Công ty FEI của Mỹ), biến đổi Fourier quang phổ hồng ngoại FTIR (Shimadzu), hệ đo UV-Vis-2550 (Shimadzu), Hệ tán xạ Raman microscope Labram HR800 (Horiba, Nhật Bản).

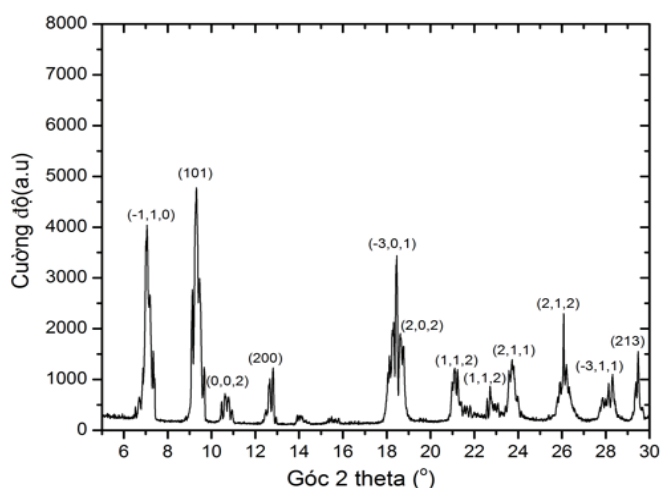
3. Kết quả và bàn luận

Phương pháp chế tạo hóa ướt ban đầu tạo ra các tinh thể ZnPc, tuy nhiên do yêu cầu về độ tinh khiết nên nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp tinh sạch ZnPc bằng hệ lắng đọng hóa học pha hơi. Các bột ZnPc thu được từ thí nghiệm được trình bày ở hình 1.



Hình 1. (A) Mẫu bột Zinc phthalocyanines chế tạo được bằng phương pháp hóa ướt, (B) Mẫu bột Zinc phthalocyanines tinh khiết được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học.

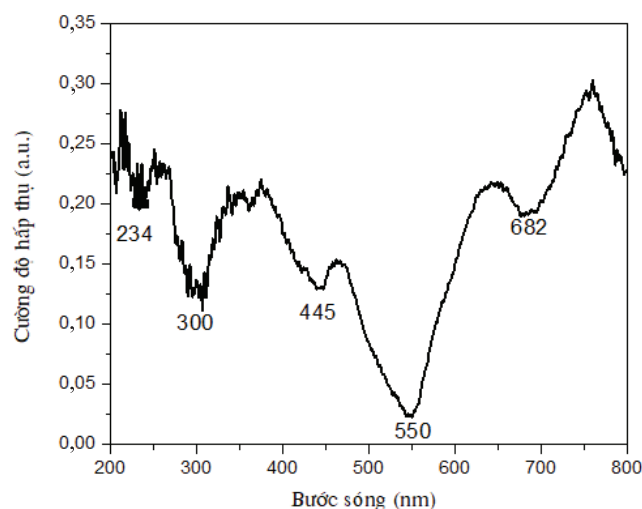
Kết đo nhiễu xạ tia X của mẫu ZnPc được trình bày trong hình 2. Phổ nhiễu xạ được đo ở góc theta từ 0 đến 30°. Các vị trí đỉnh nhiễu xạ đặc trưng góc 2 theta lần lượt là 6,8; 9,1; 10,6; 12,5; 13,8; 18,5; 21,1; 22,6; 23,6; 25,8; 27,9 và 29,5°. Các đỉnh nhiễu xạ này đặc trưng cho các đỉnh nhiễu xạ của ZnPc có cấu trúc tinh thể dạng (pha β), với các mặt mạng tương ứng lần lượt là $(-1,1,0)$, (101) , $(0,0,2)$, $(2,0,0)$, $(-3,0,1)$, $(2,0,2)$, $(1,1,2)$, $(1,1,2)$, $(2,1,1)$, $(2,1,2)$, $(-3,1,1)$, (213) . Trong cấu trúc của ZnPc thông thường có hai dạng thù hình là pha α , β . Trong đó dạng thù hình α kém bền về cấu trúc hóa học so với dạng β . Trạng thái α là trạng thái giả bền được hình thành ở nhiệt độ thấp trong giai đoạn đầu của phản ứng tổng hợp zinc phthalocyanines với quy trình tổng hợp hóa ướt. Sau đó, giai đoạn sử dụng hệ lắng đọng hơi hóa học ở nhiệt độ cao 450°C đã giúp cho ZnPc chuyển từ pha kém bền (pha α) sang pha bền về mặt cấu trúc hóa học (pha β) như vậy có thể thấy được ưu điểm của quy trình lắng đọng hơi hóa học trong việc tổng hợp vật liệu Zinc phthalocyanines, cấu trúc pha β này có hằng số mạng là tinh thể là $a=19,4 \text{ \AA}$ và $b=4,79 \text{ \AA}$ cấu trúc tinh thể dạng đơn tà, trong một ô cơ sở có hai phân tử ZnPc [12, 13].



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu Zinc phthalocyanines bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD).

Kết quả đo phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu ZnPc trong hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis được đo từ bước sóng 200 đến 800 nm. Các đỉnh hấp thụ đặc trưng của mẫu tại các vị trí bước sóng lần

lượt là 234, 300, 445, 550, 682 nm. Như vậy, mẫu ZnPc có khả năng hấp thụ bước sóng vùng tử ngoại, vùng khả kiến và vùng hồng ngoại gần. Đỉnh hấp thụ từ 250 đến 350 nm tại (vùng năng lượng cao gọi là vùng B). Vùng 630 đến 750 nm là vùng năng lượng khả kiến (vùng năng lượng thấp gọi là vùng Q), vùng này lan rộng hơn nữa vào vùng hồng ngoại gần. Ở đó xuất hiện một đỉnh ở 682 nm. Cả hai quá trình chuyển đổi này xảy ra do $\pi-\pi^*$ chuyển tiếp trong vùng quang phổ nhìn thấy được trong khi chuyển tiếp $n-\pi^*$ được phép thấp nhất có thể xảy ra trong vùng B. Thông thường, ZnPc không thể hiện sự chuyển tiếp kim loại sang phối tử hoặc phối tử sang kim loại do các cấu hình điện tử được điền đầy đủ của nó dẫn đến phổ đơn giản hóa so với các cấu hình điện tử khác. Trong hình 3, dải B được gọi là dải γ hoặc dải Soret như trong porphyrin có cường độ cực đại ở 300 nm đối với ZnPc, trong khi dải Q tại bước sóng 682 nm tương đương với dải α trong porphyrin được cho là do liên kết exciton giữa hai phân tử không tương đương trong một ô cơ sở [13].

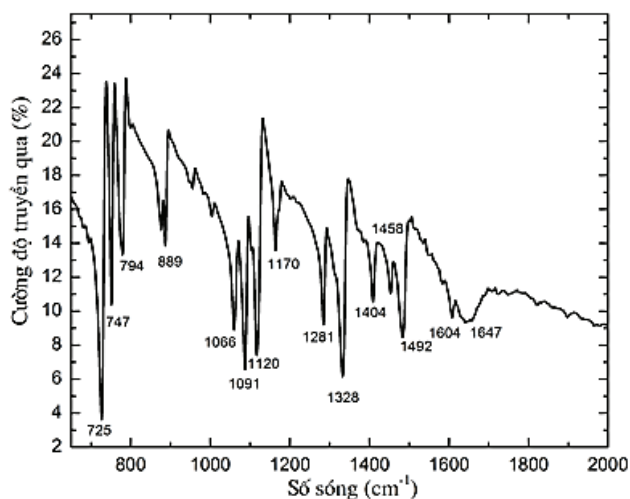


Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của Zinc phthalocyanines.

Kết quả đo phổ FTIR của vật liệu ZnPc được trình bày trong hình 4. Các đỉnh đặc trưng của phổ FTIR của vật liệu ZnPc cho thấy rõ ràng các liên kết trong cấu trúc của phân tử ZnPc. Các đỉnh đặc trưng này được xác định vị trí đỉnh tương ứng với các liên kết và được liệt kê trong bảng số 1. Các đỉnh đặc trưng này bao gồm dao động do các liên kết như C-H do biến dạng góc ngoài mặt phẳng tại số sóng lần lượt là 725 cm^{-1} [14], 794 cm^{-1} [15], 1066 cm^{-1} [16] là liên kết đặc trưng của vật liệu ZnPc với dạng thù hình β , kết quả này phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia x về cấu trúc tinh thể. Liên kết C-H do biến dạng góc trong mặt phẳng tại các số sóng lần lượt là 1066 cm^{-1} [16], 1091 cm^{-1} [17], 1120 cm^{-1} [18], 1170 cm^{-1} [19], 1281 cm^{-1} [17], 1328 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} [18], 1458 cm^{-1} [18]. Dao động do cấu trúc benzen tại số sóng lần lượt là 747 cm^{-1} [19], 794 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} . Dao động do các liên kết C-N tại các số sóng lần lượt là 1281 cm^{-1} [16], 1414 cm^{-1} [18]. Kết quả cho thấy các liên kết đặc trưng của ZnPc với cấu trúc tinh thể có dạng thù hình β .

Bảng 1. Số thứ tự vị trí các đỉnh của phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của mẫu Zinc phthalocyanines.

Thứ tự	Vị trí đỉnh	Loại liên kết
1	725	C-H biến dạng góc ngoài mặt phẳng
2	747	Benzen; C-N-C
3	794	C-H biến dạng góc ngoài mặt phẳng C-N; Benzen
4	889	C-H biến dạng góc ngoài mặt phẳng
5	1066	C-H biến dạng góc trong mặt phẳng; C-N Pyrrole; Isoindol
6	1091	C-H biến dạng góc trong mặt phẳng Pyrrole
7	1120	C-H biến dạng góc trong mặt phẳng
8	1170	C-H biến dạng góc trong mặt phẳng C-N biến dạng trong mặt phẳng
9	1281	C-H biến dạng góc trong mặt phẳng C-N; C-N Isoindol; C-C biến góc trong mặt phẳng; C-H trong mặt phẳng biến dạng góc
10	1328	C-H biến dạng góc trong mặt phẳng Pyrrole
11	1414	Isoindol, C-N-C, Pyrrole 18 10 C-H biến dạng góc trong mặt phẳng
12	1458	Isoindol C-H biến dạng góc trong mặt phẳng
13	1492	Isoindol
14	1647	Benzen



Hình 4. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của Zinc phthalocyanines.

Kết quả phổ Raman của ZnPc từ số sóng 100 đến 600 cm^{-1} (bước sóng kích thích là 638,8 nm). Các đỉnh Raman tại các vị trí số sóng lần lượt tương ứng với các liên kết sau đây, số sóng 161 cm^{-1} (Isoindole out-of-phase), số sóng 231 cm^{-1} (Macrocycle bending), số sóng 261 cm^{-1} (Macrocycle+ benzene out-of-plane), số sóng 289 cm^{-1} (N_α , N_β , out-of-plane), số sóng 329 cm^{-1} (In-phase isoindole), số sóng 403 cm^{-1} (C_β , C_γ -H, N_α out-of-plane), số sóng 452 cm^{-1} (C-H, C_β , N_β , out-of-plane), số sóng 480 cm^{-1} (Macrocycle bending, C-C-C, H-C-C), số sóng 557 cm^{-1} (Pyrrole out-of-phase, C-C-C benzene), số sóng 593 cm^{-1} (C_α - C_β , N_β , C-H out-of-plane) [20, 21].

Kết quả phổ Raman của ZnPc từ số sóng 600 đến 1400 cm^{-1} (bước sóng kích thích là 638,8 nm). Các đỉnh Raman tại các vị trí số sóng lần lượt tương ứng với các dao động là số sóng 677

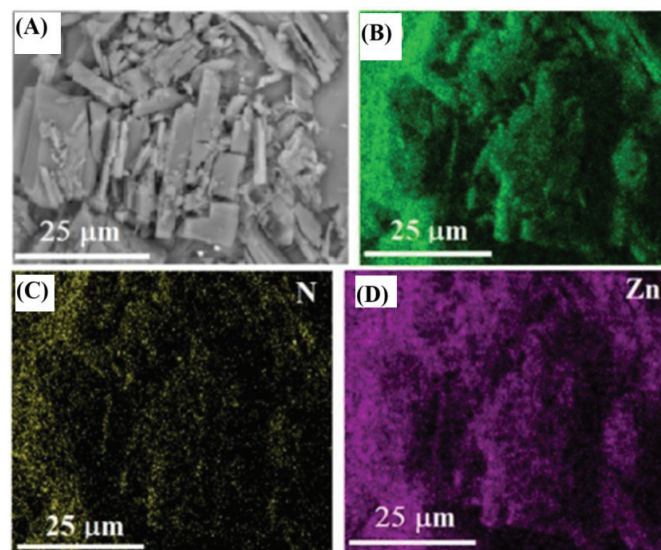
cm^{-1} (Pyrrole bending), số sóng 747 cm^{-1} (C- N_α -C, C- N_β -C), số sóng 833 cm^{-1} (H, C benzene out-of-plane), số sóng 949 cm^{-1} (C- N_α -C, C- N_β -C, C-C-C benzene, H-C-C), số sóng 1034 cm^{-1} (H, C benzene out-of-plane), số sóng 1140 cm^{-1} (H-C-C), số sóng 1182 cm^{-1} (H-C-C, C-C benzene), số sóng 1266 cm^{-1} (H-C-C), số sóng 1334 cm^{-1} (N_α , C-C pyrrole + benzene), số sóng 1363 cm^{-1} (H-C-C) [22, 23].

Kết quả phổ Raman của ZnPc từ số sóng 1400 đến 1700 cm^{-1} . Các đỉnh Raman tại các vị trí số sóng lần lượt là số sóng 1425 cm^{-1} (C- N_α -C, C- N_β -C, H-C-C), số sóng 1500 cm^{-1} (C-C pyrrole +benzene), số sóng 1619 cm^{-1} (C- N_β , C- N_β -C) [24].

Bảng 2 và hình 5 thể hiện kết quả chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét với các thành phần nguyên tố là Zn, C, N trong cấu trúc của ZnPc được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng EDX. Theo tỷ lệ phần trăm khối lượng của nguyên tố Zn, C, N lần lượt là 17,08; 56,05 và 25,27%. Theo tỷ lệ phần trăm nguyên tử lần lượt là 3,82; 68,31; 26,41%. Như vậy các thành phần nguyên tố nặng như Zn, C, N có thể xác định qua phổ EDX đều nằm trong công thức phân tử của ZnPc.

Bảng 2. Thành phần các nguyên tố Zn, C, N và O trong mẫu Zinc phthalocyanines.

Thành phần các nguyên tố	Phần trăm khối lượng (%)	Phần trăm nguyên tử (%)
Zn	17,08	3,82
C	56,05	68,31
N	25,27	26,41



Hình 5. Hình ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét của mẫu Zinc phthalocyanines (A), phổ tán sắc năng lượng (EDX) của nguyên tố C, N, Zn lần lượt là (B), (C) và (D).

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, các kết quả cho thấy tinh thể vật liệu ZnPc có tính chất kết tinh tốt, các đỉnh nhiễu xạ phân tách rõ ràng, phổ UV-Vis chỉ ra tính chất nhạy quang của tinh thể ZnPc trong dải bước sóng từ ngoại, khả kiến và hồng ngoại gần cho thấy tiềm

năng của ZnPc trong việc sử dụng chế tạo cảm biến nhạy quang. Kết quả FTIR và Raman chỉ ra các liên kết đặc trưng trong cấu trúc của tinh thể ZnPc. Kết quả chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét với các thành phần nguyên tố là Zn, C, N trong cấu trúc của ZnPc được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng EDX.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện từ nguồn kinh phí hỗ trợ của đề tài cấp Bộ: “Nghiên cứu, thiết kế, chế tạo ma trận cảm biến nhạy quang trên cơ sở vật liệu bán dẫn hữu cơ”. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ đã hỗ trợ kinh phí cho nhóm nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Z.U. Islam, M. Tahir, W.A. Syed, et al. (2020), “Fabrication and photovoltaic properties of organic solar cell based on zinc phthalocyanine”, *Energies*, **13**(4), DOI: 10.1021/cr050149z.
- [2] F. Aziz, Z. Ahmad, S.M. Abdullah, et al. (2015), “Photovoltaic effect in single-junction organic solar cell fabricated using vanadyl phthalocyanine soluble derivative”, *Pigment & Resin Technology*, **44**(1), pp.26-32, DOI: 10.1108/PRT-01-2014-0006.
- [3] H. Lee, J. Lee, Y. Yi, et al. (2015), “Anomalous hole injection deterioration of organic light-emitting diodes with a manganese phthalocyanine layer”, *Journal of Applied Physics*, **117**(3), DOI: 10.1063/1.4906217.
- [4] F. Aziz, M.H. Sayyad, K.S. Karimov, et al. (2010), “Characterization of vanadyl phthalocyanine based surface-type capacitive humidity sensors”, *Journal of Semiconductors*, **31**(11), DOI: 10.1088/1674-4926/31/11/114002.
- [5] M.I. Azmer, Q. Zafar, Z. Ahmad, et al. (2014), “VOPcPhO based organic pressure sensor and displacement transducer”, *Synthetic metals*, **191**, pp.120-125, DOI: 10.1016/j.synthmet.2014.03.002
- [6] P. Peumans, V. Bulović, S.R. Forrest, (2000), “Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes”, *Applied Physics Letters*, **76**(19), pp.2650-2652, DOI: 10.1063/1.126433.
- [7] S. Khalil, H. Tazarki, M. Souli, et al. (2017), “Synthesis and characterization of novel 4-Tetra-4-Tolylsulfonyl ZnPc thin films for optoelectronic applications”, *Applied Surface Science*, **421**, pp.205-212, DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.002.
- [8] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci (2007), “Conjugated polymer-based organic solar cells”, *Chemical Reviews*, **107**(4), pp.1324-1338, DOI: 10.1021/cr050149z
- [9] T. Ramos, M.F.M. Júnior, R. Pinheiro, et al. (2019), “Slip control of a squirrel cage induction generator driven by an electromagnetic frequency regulator to achieve the maximum power point tracking”, *Energies*, **12**(11), DOI: 10.3390/en12112100.
- [10] J.J. Cid, M.G. Iglesias, J.H. Yum, et al. (2009), “Structure-function relationships in unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells”, *Chemistry - A European Journal*, **15**(20), pp.5130-5137, DOI: 10.1002/chem.200801778.
- [11] G. Li, J. Tang, R. Tang (2019), “Performance and design optimization of a one-axis multiple positions sun-tracked V-trough for photovoltaic applications”, *Energies*, **12**(6), DOI: 10.1063/1.5115976.
- [12] S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, S.K. Kulkarni (2005), “Substrate temperature effects on structural orientations and optical properties of ZincPhthalocyanine (ZnPc) thin films”, *Materials Science and Engineering: B*, **122**(2), pp.100-105, DOI: 10.1016/j.mseb.2005.05.005.
- [13] A. Ruocco, M.P. Donzello, F. Evangelista, et al. (2003), “Relevance of the EEL spectroscopy for in-situ studies of the growth mechanism of copper-phthalocyanine molecules on metal surfaces: Al (100)”, *Ar Xiv Preprint Cond-Mat/0303032*, DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155408.
- [14] G.S.S. Saini, S. Singh, S. Kaur, et al. (2009), “Zinc phthalocyanine thin film and chemical analyte interaction studies by density functional theory and vibrational techniques”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**(22), DOI: 10.1088/0953-8984/21/22/225006.
- [15] R. Seoudi, G.S.E. Bahy, Z.A.E. Sayed (2005), “FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes”, *Journal of Molecular Structure*, **753**(1-3), pp.119-126, DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.06.003.
- [16] K. Gaffo, V. Zucolotto, M.R. Cordeiro, et al. (2007), “Structural aspects of langmuir-blodgett and cast films of zinc phthalocyanine and zinc hexadecafluorophthalocyanine”, *Thin Solid Films*, **515**(18), pp.7307-7312, DOI: 10.1016/j.tsf.2007.03.050.
- [17] M.I.G. Mitre, R. Aroca, J.A.D. Saja (1993), “Vibrational spectra of Langmuir-Blodgett monolayers of magnesium and palladium tetra-tert-butylphthalocyanine”, *Langmuir*, **9**(8), pp.2185-2189, DOI: 10.1021/la00032a047.
- [18] D. Verma, R. Dash, K.S. Katti et al. (2008), “Role of coordinated metal ions on the orientation of phthalocyanine based coatings”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **70**(5), pp.1180-1186, DOI: 10.1016/j.saa.2007.10.050.
- [19] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, et al. (2007), “Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **67**(5), pp.1232-1246, DOI: 10.1016/j.saa.2008.02.033.
- [20] B.J. Palys, D.M.V. Ham, W. Briels, et al. (1995), “Resonance Raman spectra of phthalocyanine monolayers on different supports: A normal mode analysis of zinc phthalocyanine by means of the MNDO method”, *Journal of Raman Spectroscopy*, **26**(1), pp.63-76, DOI: 10.1002/jrs.1250260111.
- [21] R. Aroca, D.P. Dilella, R.O. Loutfy (1982), “Raman spectra of solid films-I: Metal-free phthalocyanine”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **43**(8), pp.707-711, DOI: 10.1016/0022-3697(82)90235-9.
- [22] B.S. Glavaski, S. Zecevic, E.B. Yeager (1983), “Spectroscopic and electrochemical studies of transition metal tetrasulfonated phthalocyanines: 2-resonant Raman spectra of aqueous solutions of cobalt and iron tetrasulfonated phthalocyanines”, *Journal of Raman spectroscopy*, **14**(5), pp.338-341, DOI: 10.1021/ja00306a007.
- [23] A.A.M. Connell, W.E. Smith (1989), “Resonance raman spectra of a Langmuir-Blodgett film of substituted copper phthalocyanine on n-type silicon”, *Journal of Raman Spectroscopy*, **20**(1), pp.31-34, DOI: 10.1002/jrs.1250200107.
- [24] C.R. Bartholomew, A.A.M. Connell, W.E. Smith (1989), “Resonance Raman excitation profile of cobalt phthalocyanine at room temperature and 10 K”, *Journal of Raman Spectroscopy*, **20**(9), pp.595-600. DOI: 10.1002/jrs.1250200908.