

## ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук,  
ведущего научного сотрудника ИФМ РАН  
Дроздова Юрия Николаевича на диссертацию  
СУХИХ Александра Сергеевича  
«Рентгенографическое исследование структурной организации слоев незамещенных и  
замещенных фталоцианинов МРс (М = Co, Pd, Zn, VO)»,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Сухих А. С. посвящена изучению фазового состава и структурной организации тонких слоев ряда замещенных и незамещенных фталоцианинов металлов (ФМ) по данным рентгенодифракционных исследований. Представляется важным как методологический аспект работы, так и результаты исследования кристаллических структур монокристаллов и структурной организации тонких слоев.

Тематика исследования, несомненно, актуальна, поскольку фталоцианины металлов нашли широкое применение в современной промышленности и продолжают интенсивно исследоваться в качестве материалов будущего. В частности, высокая стабильность на воздухе и способность к образованию тонких полупроводниковых пленок обеспечили фталоцианинам повышенный интерес в качестве перспективных органических полупроводниковых материалов. Исследования пленок фталоцианинов как органических полупроводников проводятся и в нашем институте, поэтому нам хорошо известны трудности рентгенодифракционного анализа таких слоев. Основной трудностью является то, что стандартная дифрактограмма часто содержит один дифракционный пик, и этого явно недостаточно для проведения достоверного рентгенографического анализа. Проблемы возникают из-за сильной текстурированности слоев, а также из-за наличия большого количества полиморфных модификаций с близкими параметрами кристаллической решетки, кристаллическая структура которых во многих случаях остается неизвестной.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и выводов. Список литературы содержит 221 ссылку.

Наиболее важными представляются следующие результаты диссертации:

- По монокристалльным данным определены кристаллические структуры восьми полиморфных фаз незамещенных и фторзамещенных ФМ ( $\alpha$ -PdPc,  $\gamma$ -PdPc, CoPcF<sub>4</sub>, ZnPcF<sub>4</sub>, PdPcF<sub>4</sub>,  $\beta$ -PdPcF<sub>16</sub>,  $\beta$ -VOPcF<sub>16</sub>,  $\gamma$ -VOPcF<sub>16</sub>). Низкие факторы расходимости подтверждают надежность данных, что создало основу для анализа этих ФМ в тонкопленочном состоянии. Результаты занесены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных CCDC.
- Показана возможность эффективного использования лабораторного дифрактометра с двумерным детектором в геометрии скользящего падения (2D GIXD) для определения структурного состояния и параметров элементарной ячейки тонких слоев фталоцианинов металлов. Методика работает даже в случае ранее неизвестных кристаллических фаз, что показано на примере PdPcF<sub>4</sub> и  $\alpha$ -PdPcF<sub>16</sub>.

Наличие в мире светосильных синхротронных источников не снижает важности разработанной методики, поскольку чаще всего данные о высаженных

слоях необходимо получать оперативно, в промежутке между последовательными опытами, что обеспечивается только лабораторным прибором.

- Продемонстрировано, что предложенная методика значительно ускоряет эксперимент, что делает возможным наблюдать температурные фазовые переходы в пленках. В частности, исследован *in situ* процесс фазового перехода в тонких слоях VOPcF<sub>16</sub>. Показано, что при нагреве до температуры 180°C слои в течение нескольких часов переходят из ориентированной α-фазы в смесь неориентированной γ- и аморфной фаз.
- Показано, что температура подложки существенно влияет на фазовый состав и степень ориентированности PVD-слоев PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub>.
- Показаны различия структурной организации слоев тетра-трет-бутилзамещенного фталоцианина цинка (ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub>) в зависимости от способа нанесения и отжига.

На основании полученных результатов соискатель выносит на защиту следующие положения:

1. Результаты расшифровки 8 кристаллических структур незамещенных и фторзамещенных ФМ (α-PdPc, γ-PdPc, CoPcF<sub>4</sub>, ZnPcF<sub>4</sub>, PdPcF<sub>4</sub>, β-PdPcF<sub>16</sub>, β-VOPcF<sub>16</sub>, γ-VOPcF<sub>16</sub>);
2. Методика, позволяющая реализовать геометрию 2D GIXD на базе серийного дифрактометра, оснащенного двухкоординатным детектором;
3. Данные о структурных особенностях тонких слоев CoPcF<sub>4</sub>;
4. Данные о структурных особенностях тонких слоев ZnPc, ZnPcF<sub>4</sub> и образцов смешанного состава ZnPc/ZnPcF<sub>4</sub>;
5. Данные о зависимости структуры тонких слоев PdPc, PdPcF<sub>4</sub> и PdPcF<sub>16</sub> от условий нанесения;
6. Сведения о процессах фазовых превращений в тонких слоях VOPcF<sub>16</sub> (*in situ*) и ZnPc(*t*-Bu)<sub>4</sub>.

Защищаемое положение 1 обосновано низкими факторами расходимости, что подтверждает надежность данных. Перед публикацией в Кембриджской кристаллографической базе данных CCDC корректность расшифровки кристаллических структур была проверена серией автоматических, не зависящих от экспериментатора тестов. Положение 2 обосновано большим набором удачных экспериментов по анализу тонких слоев и подробным описанием разработанной методики. Защищаемые положения 3 – 6 обоснованы экспериментальными результатами, полученными соискателем. Для измерений использовалось современное измерительное оборудование, объем экспериментальных данных достаточен для получения статистически обеспеченных результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается корректной постановкой экспериментальных исследований, а также сравнением с уже известными в литературе данными.

Научная новизна диссертационного исследования подтверждена тем, что основные результаты работы опираются на вновь полученные экспериментальные данные и выполнен подробный аналитический обзор современных источников научно-технической информации (221 ссылка).

Несомненна и практическая значимость полученных результатов. Данные о кристаллической структуре полиморфных фаз ФМ, в том числе из класса тетрафторзамещенных, могут быть использованы для описания фазового состава нанесенных слоев и ориентации молекул относительно подложки. Эта информация найдет свое применение и в нашем Институте физики микроструктур РАН. Предложена и подробно проработана методика получения качественных дифракционных данных от тонких слоев толщиной от 40 нм за время меньше чем 1 час в геометрии 2D GIXD на базе серийного дифрактометра, оснащенного двумерным детектором. Предложен способ получения точных рентгенографических данных ориентированных поликристаллических слоев. Подробно описаны крепление образца, коррекция геометрических искажений схемы эксперимента, обработка экспериментальных данных. Информативность рентгенографического анализа повышена за счет регистрации дифракционных рефлексов, выходящих из плоскости фокусировки. Предложенная методика позволяет однозначно определять кристаллические фазы, сравнивать кристаллические фазы на предмет изоструктурности, определять параметры элементарной ячейки, определять направление преимущественной ориентации, численно определять степени ориентированности, наблюдать за процессами фазового перехода *ex situ* и *in situ*. По-видимому, методика имеет ограничения к ее широкому распространению, поскольку монокристалльный дифрактометр с 2D-детектором плохо приспособлен для анализа тонких слоев на большой подложке, однако в настоящее время фирмы-производители дифрактометров типа HRXRD начинают оснащать 2D детекторами свою продукцию. В этих условиях описанные диссертантом подходы, несомненно, найдут свое применение.

Считаю важным отметить большой объём и трудоёмкость проведённых А.С. Сухих экспериментальных исследований, одним из примеров чего служит выращивание и отбор монокристаллов, пригодных для расшифровки структур. Сложной и нестандартной была и процедура расшифровки многих из структур, где пришлось разделять рефлексы нескольких монокристаллических доменов, присутствующих в одном образце.

Диссертация А.С. Сухих соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение задачи, имеющей значение для развития рентгенодифракционных методов диагностирования тонкопленочных материалов и структур.

Личный вклад автора подтверждается его публикациями по теме диссертации. Все основные положения диссертации им опубликованы в рецензируемых научных изданиях. Всего опубликовано 7 статей в научных журналах из них 3 – в Российских рецензируемых журналах и 4 – в зарубежных рецензируемых журналах, все входят в международную базу научного цитирования Web of Science, а также 5 тезисов докладов. Все материалы, научные положения и результаты, принадлежащие другим авторам и использованные в диссертации, снабжены соответствующими ссылками.

Текст диссертации оформлен в соответствии с требованиями, установленными Министерством образования и науки Российской Федерации. Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию.

К тексту диссертации имеется лишь небольшие замечания.

1. На всех рисунках диссертации и автореферата, где приведены графики с интенсивностью рентгеновского излучения, на вертикальной оси написано «Интенсивность (имп.)», что вызывает вопрос, это действительно интенсивность в импульсах в секунду, или это число зарегистрированных рентгеновских фотонов (имп.) за время регистрации излучения. Время регистрации существенно различается: в схеме Брегга-Брентано это накопление «в точке» точечным детектором (секунды), а в случае схемы 2D GIXD это могут быть часы накопления картинки двумерным детектором в некоторой области вокруг пятна.
2. К сожалению, в диссертации не обсужден вопрос о природе сильной осевой текстуры в пленках ФМ на гладких подложках, хотя экспериментальное исследование текстур выполнено на высоком уровне. Сказано, что «при осаждении на гладкие поверхности обычно отсутствуют сильные взаимодействия концевых атомов молекул ФМ с атомами на поверхности подложки. Это приводит к формированию ориентированных поликристаллических слоев». Такое объяснение вызывает вопросы. Казалось бы, наоборот, у молекулы должны быть некие периферийные атомы, которые сильнее других «цепляются» за поверхность. В кристалле в разных элементарных ячейках такие атомы попадут на некоторую атомную плоскость, в результате все кристаллиты этой плоскостью ориентируются параллельно поверхности, но с произвольным углом разворота в плоскости.
3. Для обозначения типа осевой текстуры тонких слоев в работе применяются выражения типа «преимущественная ориентация вдоль плоскостей (001)», но есть и выражение «вдоль направления (001)», стр.96. Это обозначение тоже правильно, если уточнить, что имеется в виду направление в обратном пространстве. При описании осевой текстуры в низкосимметричных кристаллах возникает естественное затруднение с указанием оси текстуры, если под осью понимать, как обычно и делается, направление в кристаллическом, а не в обратном пространстве. Если текстура обусловлена тем, что все кристаллиты пленки параллельны поверхности подложки одной и той же плоскостью, то у них осью текстуры становится вектор нормали к плоскости, вектор обратного пространства. Можно вычислить параллельный ему вектор в прямом пространстве, умножив на метрический тензор обратного пространства, но индексы в низкосимметричных кристаллах будут не целыми. Поэтому использованное в диссертации описание текстуры через указание общей плоскости представляется рациональным. Если же для описания оси используется понятие «направление», то лучше уточнять «направление (001) в обратном пространстве» или «направление нормали к плоскости (001)».

Сделанные замечания не препятствуют общей положительной оценке диссертации А.С. Сухих.

#### Заключение

Диссертация является законченной научно-исследовательской работой, выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены новые научно обоснованные методические и экспериментальные результаты, имеющие значение для развития рентгенодифракционных методов диагностирования материалов и структур. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа базируется на большом количестве результатов экспериментальных исследований. В

