

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Сухих Александра Сергеевича “Рентгенографическое исследование структурной организации слоев незамещенных и замещенных фталоцианов МРс (M = Co, Pd, Zn, VO)”,

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности

02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация А.С. Сухих посвящена разработке методов съемки 2D GIXD на серийном дифрактометре, включая разработку адаптеров, юстировку и оценку экспериментальной точности. Метод разработан для надежного установления различных кристаллографических параметров тонких слоев ряда замещенных и незамещенных фталоцианов металлов, что является сложной структурной задачей.

Актуальность и практическая ценность темы диссертации связана с тем, что исследуемые соединения обладают отличной химической и термической стабильностью, возможностью формирования из них тонких полупроводниковых пленок, склонностью к формированию множественных полиморфных модификаций, что естественно обеспечивает повышенный интерес. К сожалению, пленки формируют преимущественно ориентированные слои, поэтому стандартные методы рентгенографического анализа не могут дать параметры ячеек и установить тип полиморфной модификации. Обычно для исследования таких пленок используют особые методы съемки, реализованные на источниках синхротронного излучения, что требует дополнительных временных и материальных затрат. Автор диссертации показал, что такие особые съемки можно реализовать на монокристалльном дифрактометре с двухкоординатным детектором, который обычно есть в каждой лаборатории, занимающейся структурными исследованиями. Можно без преувеличений сказать, что появился новый инструмент надежной характеристики тонких пленок, который будет теперь в арсенале у многих структурщиков.

Диссертационная работа состоит из 3 глав. В первой главе приводится обзор фталоцианинов металлов, включающий этапы синтеза, формирования тонких слоев и их рентгенографической характеристики. Представлены самые современные способы решения этих задач, особенно стоит подчеркнуть удачное описание дифракционных методов их преимущества и недостатки для достижения поставленных целей.

Вторая глава подробно описывает процесс синтеза кристаллов и их характеристику, а также осаждение тонких пленок и реализация их крепления, юстировки и съемки на стандартном монокристалльном дифрактометре. Стоит отметить, что помимо реализации и без того сложной съемки таких пленок, автор усовершенствовал штатную систему нагрева образца с целью достижения температур достаточных для появления фазовых переходов в пленках.

В третьей главе приводится анализ различных способов оптимизации съемки, калибровки, повышения точности и интенсивности накопленного сигнала от образцов. Достаточно подробно рассмотрены разные способы крепления образцов. Выполнены все поставленные цели и представлены очень хорошо. Результаты исследований не вызывают сомнений и выполнены на высоком уровне.

В заключении приводятся основные выводы диссертации. Акцентируется внимание на то, что разработанный метод был успешно апробирован, и к тому же предполагает дальнейшее усовершенствование, как при проведении экспериментов, так и в обработке результатов.

Учитывая вышесказанное, стоит отметить, что представленная диссертация является законченным научно-исследовательским трудом и выполнена на высоком научном уровне. Описанные результаты вносят заметный вклад в способы съемки и обработки рентгеноструктурных экспериментальных данных.

В качестве пожеланий, не умаляющих научной и практической значимости работы, можно отметить следующее:

1. Автор диссертации на стр.60 пишет, что установка угла падения первичного пучка выполняется путем разворота образца вокруг оси  $\varphi$ , углы  $\chi$  и  $\omega$  выставлены в нулевое положение и не изменяются во время эксперимента (рис. 18б). Однако, наиболее удачным решением кажется установка угла падения при помощи вращения угла  $\omega$  и фиксирования  $\varphi$  и  $\chi$ . При таком вращении можно достичь большей точности, поскольку ось  $\omega$  имеет лучшую точность позиционирования;

2. На стр. 70 диссертации отмечено, что реальный центр дифрактограммы находится где-то ниже по оси  $Y$  и значительно правее по оси  $X$ , поэтому проведены несколько итераций и определены новые координаты нуля. При этом точность новых положений рефлексов действительно улучшилась. Однако помимо смещения центра детектора, существует другая систематическая экспериментальная ошибка – наклон детектора к первичному пучку при  $2\theta=0^\circ$  и он обычно характеризуется двумя углами. Например, эти углы ориентации используются при стандартной процедуре уточнения параметров ячеек из набора рефлексов после съемки эксперимента с монокристалла. Вероятно, углы наклона



плоскости детектора в используемом дифрактометре был мал и позволил получить хороший результат. Однако на других установках это может быть не так, поэтому на это стоит обратить внимание и предусмотреть ввод коррекции на наклон. Сами углы наклона детектора можно получить после съемки и обработки эксперимента с эталонного кристалла.

3. На стр. 72 написано «В результате были получены следующие значения: в случае ZnPcF4 0.522/0.478 для F1/F2 и 0.562/0.438 для F3/F4; в случае CoPcF4 0.529/0.471 для F1/F2 и 0.504/0.496 для F3/F4». Стоило привести стандартные отклонения уточняемых параметров, для того чтобы понимать качество уточнения и представлять доверительные интервалы.

4. На стр. 102 описана проблема, связанная с наличием преимущественной ориентации во многих напыленных пленках. Можно предположить следующий способ снизить этот эффект. Например, можно было использовать шероховатую поверхность подложки, в простейшем случае волнообразную или пористое стекло для напыления. Вполне вероятно, что съемка таких образцов проявила бы дополнительные пики и позволила найти параметры ячеек стандартными порошковыми методами. Точность параметров ячеек при этом была бы на порядок выше, поскольку ширина пиков на порошковом дифрактометре в геометрии Брэгга-Брентано с самофокусировкой на порядок уже, чем ширина пиков на монокристалльном дифрактометре, построенном на геометрии Дебая с расходящимся пучком.

5. Опечатки:

- стр.53. «Монокристаллы фталоцианинов в виде небольших иголок длиной 100÷250 мкм и шириной 10÷30 мкм фиолетового цвета...». То есть иголки имеют максимальную длину 0.25мм, а на рисунке 14.а указан размер 0.5 мм;

- стр. 54. «что при 150К» должно быть «что при 150 К»

- стр. 54. «а ПЭЯ полученные при 298К» должно быть «а ПЭЯ полученные при 298 К»

- стр. 55 «шарики 0,5 мм диаметром», а также стр. 65, Рис. 20, значения FWHM и стр. 66 в строке «интервале 0÷3,2 с шагом 0.4°» стоят залятые в качестве разделителей десятичного знака, однако везде по тексту используются точки.

Научная и практическая значимость работы не вызывает сомнений. Результаты диссертационной работы опубликованы в российских и зарубежных рецензируемых журналах и представлены на конференциях. Считаю, что диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Сухих Александра Сергеевича, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Старший научный сотрудник

Молокеев Максим Сергеевич

лаборатории Кристаллофизики

Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН



кандидат физ.-мат. наук по специальности

01.04.07 – физика конденсированного состояния,

г. Красноярск, Академгородок д.50, стр. 38

тел.8-950-437-17-72, E-mail: [msmolokeev@gmail.com](mailto:msmolokeev@gmail.com)

Согласен на обработку моих персональных данных.

18 декабря 2018 г.

Подпись Молокеев М.С.  
Ученый секретарь А.С.  
ФИЦ КНЦ СО РАН Обособленное подразделение  
Институт физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИФК СО РАН)

