

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
"Международный томографический центр"
Сибирского отделения Российской
академии наук (МТЦ СО РАН)
д.ф.-м.н., профессор РАН



К. Л. Иванов

“ 9 “ января 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации
по диссертационной работе 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

Актуальность исследования обусловлена перспективностью использования тонких пленок фталоцианинов, обладающих высокой термической и химической стабильностью. Эти качества в сочетании с полупроводниковыми и фотоэлектрическими свойствами пленок делают их перспективными органическими материалами для молекулярной электроники, оптоэлектроники и химической сенсорики. К настоящему времени на основе таких пленок созданы полупроводниковые диоды, органические светодиоды, солнечные батареи и полевые транзисторы, газовые сенсоры. Качество этих приборов непосредственно зависит от структурных характеристик пленок МРс — способа укладки молекул, их взаимного расположения и так далее. Эти характеристики существенны при малой толщине слоя, когда решающую роль играет межмолекулярное взаимодействие между пленкой МРс и подложкой. Поэтому важнейшим пунктом исследований при этом остается вопрос о корреляции между структурными особенностями молекулы фталоцианина, способами получения пленок, их структурной организацией и свойствами (в том числе, в зависимости от материала и свойств подложки), что необходимо для промышленного использования таких материалов. Кроме того, скудность сведений о кристаллических структурах замещенных фталоцианинов, связанная со сложностью получения монокристаллических образцов и возможность существования нескольких полиморфных модификаций (например, для незамещенного фталоцианина Си известно 10

ИИХ СО РАН
ВХ.М 15317-31
14.01.19

полиморфов), в значительной степени осложняет идентификацию фазового состава пленок.

Ввиду того, что классические рентгенографические исследования тонкослойных образцов фталоцианинов дают малоинформативные дифрактограммы, а более детальные исследования требуют нестандартного оборудования и более мощных источников излучения (синхротрон), разработка подходов к использованию серийного оборудования (рентгеновских монокристалльных дифрактометров с 2D детектором), несомненно актуальна.

Общая структура работы традиционна: введение, литературный обзор по теме диссертации, экспериментальная часть, глава, в которой рассматриваются и обсуждаются полученные результаты, заключение, краткие результаты и выводы. Все это изложено на 140 страницах, включая 7 таблиц, 57 рисунков, список цитируемой литературы (221 ссылка).

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, излагаются положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре приведены данные по методам синтеза и выращивания монокристаллов фталоцианинов металлов, данные по их кристаллическим структурам, методам получения тонких слоев (пленок) и рентгенографического анализа таких образцов. В связи с тем, что для многих фталоцианинов до сих пор не изучены свойства и кристаллические структуры метастабильных полиморфных модификаций и, соответственно, во многих случаях остается открытым вопрос о фазовом составе пленок, особую важность приобретает разработка экспрессных методик анализа тонких поликристаллических слоев с использованием стандартного оборудования для исследования методом рентгеновской дифракции. На основании этого сформулированы цель и задачи исследования.

В Экспериментальной части (Глава 2) приведены методики синтеза и очистки фталоцианинов, методики выращивания монокристаллов фталоцианинов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа, методики осаждения тонких слоев фталоцианинов на поверхность подложек. Детально описана процедура подготовки поликристаллических образцов для съемки на дифрактометре в схеме Брэгга-Бернтано, Дебая-Шерера и схема анализа тонких слоев в геометрии 2D GIXD на базе монокристалльного дифрактометра, оснащенного двухкоординатным детектором и микрофокусной рентгеновской трубкой.

В Главе 3 (Результаты и их обсуждение) рассмотрен выбор оптимальных параметров съемки; данные по кристаллическим структурам $ZnPcF_4$, $CoPcF_4$, $PdPc$, $PdPcF_4$ и $VOPCF_{16}$;

результаты рентгендифракционных исследований с использованием геометрии 2D GIXD для структурной характеристики тонких слоев фталоцианинов металлов.

Научная новизна работы состоит в систематическом исследовании строения полиморфных модификаций простых и фтор-замещенных фталоцианинов Co, Pd, Zn, VO, определении фазового состава нанесенных тонкослойных образцов монолигандных (α -CoPc и CoPcF₄) и разнолигандных (ZnPc и ZnPcF₄) фталоцианинов; установлении влияния температуры подложки и способа нанесения на фазовый состав и степень ориентированности слоев. Это позволило выявить, в частности, охарактеризовать различия в структурной организации слоев тетра-трет-бутилзамещенного фталоцианина цинка ZnPc(*t*-Bu)₄ в зависимости от способа нанесения и отжига образцов, количественно оценить толщину монослоя, наклон молекулы относительно выделенного кристаллографического направления и взаимное расположения молекул в слоях CoPc, CoPcF₄, ZnPc, ZnPcF₄, PdPc, PdPcF₄, PdPcF₁₆, VOPcF₁₆.

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку все результаты, полученные, в том числе, разными методами, согласуются между собой и с имеющимися литературными данными. Доказательством надежности разработанной методики 2D GIXD для изучения тонких слоев на серийном монокристалльном дифрактометре служит подтверждение полученных данных методами порошковой рентгенографии и рентгеноструктурного анализа. Результаты работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных журналах (*Dyes and Pigments*, *Acta Physica Polonica A*, *Applied Surface Science*, *The Journal of Physical Chemistry C*, *Журнал структурной химии*) входящих в базы Web of Science и Scopus, и были представлены в докладах на 5 международных конференциях.

Практическая значимость результатов заключается, во-первых, в определении кристаллических структур 8 полиморфных модификаций фталоцианинов Co, Pd, Zn, VO, что важно для установления фазового состава слоев. Но главное то, что предложена и реализована методика быстрого получения качественных дифракционных данных от тонких слоев толщиной в десятки нанометров в геометрии 2D GIXD на базе серийного дифрактометра с двумерным детектором. Данная методика позволяет получать информацию и фазовом составе нанесенных слоев, определять параметры элементарной ячейки, направление преимущественной ориентации, степень ориентированности, вести наблюдение за процессами фазового перехода *ex situ* и *in situ*.

Замечания, приведенные ниже, не влияют на общее положительное впечатление от работы. Она хорошо вычитана, число опечаток минимально. И, тем не менее:

- 1) в таблицах 1 и 2 не приведены некоторые важные параметры уточнения структур (R_{int} , число измеренных рефлексов $I > 2\sigma$, число уточняемых параметров и т.д....);
- 2) на приведенных дифрактограммах интенсивность указана в импульсах, но не расшифровано что именно это за импульсы (фотоны, импульсы с сцинтилляционного детектора и т.д.);
- 3) нигде не указаны ограничения на максимальный размер и форму образцов, которые можно исследовать в геометрии 2D GIXD на монокристалльном дифрактометре;
- 4) выражение "кристаллы в виде "лент" (стр. 21) звучит несколько странно, по-видимому, их лучше назвать пластинками;
- 5) на стр. 24 говорится, что "Из 4-х структур CuPc только α -CuPc определена с использованием РСТА монокристалла", тогда как на стр. 29 написано, что "... только для двух структуры были расшифрованы по данным монокристалльной дифракции";
- 6) странно смотрится выражение "... с максимумом на $6.01^\circ 2\theta$..." (например на стр. 35, 37, 39 и далее по всему тексту); логичнее было бы написать "... с максимумом при $2\theta = 6.01^\circ$...".

В **заключении** следует отметить, что диссертант провел законченное, весьма полезное с практической точки зрения научное исследование структурной организации слоев незамещенных и фтор-замещенных фталоцианинов Co, Pd, Zn, VO. Им выращены монокристаллы и определены кристаллические структуры 8 соединений, четыре из которых являются парами полиморфов. Реализована методика получения рентгendifракционных данных для нанесенных на подложку тонких слоев фталоцианинов металлов на стандартном монокристалльном дифрактометре с 2D детектором в геометрии 2D GIXD, что позволило значительно сократить время проведения экспериментов. Применение методики потребовало разработки способов крепления образца, определения оптимальных параметров съемки, оценки возможных погрешностей эксперимента, связанных с неточностью центрировки образца и ошибкой положения детектора.

С использованием данной методики продемонстрированы возможности геометрии 2D GIXD для количественного определения степени ориентированности молекул в слоях относительно подложки и различие в слоях, полученных в разных условиях, а также проводить, благодаря сокращению времени эксперимента, исследование динамики фазовых превращений в поликристаллических слоях. Разработанная в рамках работы методика съемки имеет большое практическое значение, поскольку может применяться для изучения ориентированных поликристаллических слоев любых соединений и, кроме

того, может быть реализована в качестве вспомогательного метода измерений на источниках синхротронного излучения.

Автореферат диссертации по содержанию полностью соответствует содержанию работы.

Представленная диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.04 – физическая химия – в части "экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ". По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, достоверности, практической значимости полученных результатов, а также степени обоснованности выводов, представленная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. и №335 от 21 апреля 2016 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор – Александр Сергеевич Сухих – заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании Ученого совета МТЦ СО РАН, протокол № 11 от 29 декабря 2018 г.

Главный научный сотрудник лаборатории
многоспиновых координационных соединений,
доктор химических наук (02.00.04)

Г.В. Романенко

29 декабря 2018 г.

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный
томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук
Тел.: (383) 3307635 (раб.); 8-913-918-8190 (моб.); romanenko@tomo.nsc.ru



Подпись *Г.В. Романенко*
заверяю.
Ученый секретарь МТЦ СО РАН
Г.В. Романенко
29.12.2018