

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи

Захаров Валерий Николаевич

Синтез и свойства нанокремния,
стабилизированного лигандами

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре общей химии химического факультета

ФГБОУ ВПО Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Асланов Леонид Александрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

ФГБОУ ВПО Московский государственный университет
тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Ищенко Анатолий Александрович

доктор химических наук, профессор

ФГБОУ ВПО Казанский национальный

исследовательский технологический университет.

Михайлов Олег Васильевич

Ведущая организация:

ФГБУН Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится 18 декабря 2015 года в 15-00 часов на заседании

Диссертационного совета Д.501.001.51 по химическим наукам при Московском

государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1,

Ленинские Горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ, ауд. 446.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке

МГУ имени М. В. Ломоносова и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат размещен на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ

<http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан октября 2015 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д.501.001.51,

кандидат химических наук

Хасанова Нелли Ракиповна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. В 1990 году в научной периодике появилась работа Ли Кэнхема [1], в которой автор впервые сообщил об обнаружении красно-оранжевой фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния. Выполненные впоследствии многочисленные исследования в лабораториях всего мира показали, что данное явление связано с квантовыми размерными ограничениями в частицах нанокремния. При размерах кристаллов кремния менее 10 нм возникают новые свойства (прежде всего весьма яркая люминесценция в видимой области), которая не наблюдается для крупнокристаллического кремния. Наличие кремния в природе в огромных количествах стимулирует поиск дешевых и эффективных способов синтеза нанокремния и является в высшей степени актуальной задачей в свете его возможного использования для производства новых источников света, твердотельных лазеров, приборов оптоэлектроники и биофотоники. Было показано, что ФЛ зависит от условий и методов получения нанокремния, а также от модифицирования поверхности частиц нанокремния, например, водородом, органическими соединениями или оксидами кремния переменного состава. Установлено [2], что наличие так называемых кислородных групп типа (Si = O) и Si-O-Si на поверхности нанокремния приводит к появлению внутри запрещенной зоны примесного уровня. Именно с этого уровня наблюдается красная ФЛ при рекомбинации экситона.

Актуальной научной задачей является разработка перспективных способов получения наночастиц кремния в диапазоне 1-12 нм и исследование взаимосвязи структуры кремниевого ядра с природой защитной оболочки, поскольку такая информация может способствовать пониманию детальных механизмов образования новых квантовых форм нанокремния, обладающих еще не изученными свойствами и открывающими дополнительные возможности применения нанокремния в практически важных областях (тандемные солнечные панели, спинтроника, оптические клапаны, дешевые оптические фильтры, элементы магнитной памяти).

Хорошо известно, что в нанокремнии существует конкуренция между излучательной и безызлучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар, возникших при возбуждении. Существенным каналом безызлучательной рекомбинации являются Р_б-центры (одиночные электроны на поверхностных атомах кремния). Актуальным является соответствующий подбор лигандного покрытия поверхности нанокремния, который должен приводить к ликвидации этих центров. Свойства поверхности нанокремния существенно влияют на квантовую эффективность люминесценции нанокристаллов кремния (нк-Si).

Цель и задачи работы Целью настоящего исследования является: 1) разработка новых способов синтеза дисперсий нанокремния, стабилизированных органическими лигандами различной природы: азотгетероциклическими карбенами (NHC), а также алкильными, арильными лигандами и их перфторпроизводными; 2) исследование морфологии наночастиц, люминесцентных свойств нанокремния, изучение лигандного покрытия поверхности частиц нанокремния и его влияния на перечисленные свойства синтезированного нанокремния.

Исходя из анализа научной литературы, для достижения сформулированных целей были поставлены следующие задачи, которые решались в диссертационной работе:

- Синтезировать узкодисперсный нанокремний с размерами частиц в диапазоне 1- 12 нм, стабилизированный азотгетероциклическими карбенами. Разработать методику выделения из образовавшейся дисперсии кремниевых наночастиц в твердом виде. Обеспечить чистоту препаратов.
- Разработать способ получения нанокремния из тетраэтилортосиликата (ТЭОС), с использованием различных восстановителей и ионных жидкостей (ТЭОС является негаллоидным кремний-содержащим соединением - многотоннажным отходом некоторых химических производств).
- Исследовать состав, размер, морфологию полученных частиц методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), электронной дифракции с выделенных областей (SAED), рентгеновским энергодисперсионным микроанализом (EDX) и спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (EELS). Доказать факт пришивки органических лигандов к поверхности нанокремния методами ИК-Фурье спектроскопии (FTIR) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS).
- Исследовать влияние лигандов различной природы на ФЛ и катодолуминесцентные (КЛ) свойства нанокремния.
- Исследовать лигандное покрытие поверхности частиц нанокремния методом твёрдотельного ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{29}Si .

Научная новизна работы:

- Предложены два новых способа синтеза дисперсий кремниевых наночастиц в диапазоне 1-12 нм в органических растворителях, стабилизированных органическими лигандами разной природы, а также соответствующих порошков и плёнок препаративной чистоты.

- Впервые синтезированные в органическом растворителе плоские нанокристаллы кремния (2D квантовые структуры или квантовые колодцы) были всесторонне изучены с использованием методов ПЭМ, ПЭМБР, SAED, EDX, XPS, FTIR, AFM, ФЛ и КЛ спектроскопии, доказавших воспроизводимость фазового состава (алмазоподобные структуры). Специфическое межлигандное взаимодействие легло в основу предложенного механизма формирования 2D наноструктур кремния как результата самосборки квантовых точек кремния, покрытых перфторфенильными лигандами. Механизм не противоречит данным расчета подобных модельных структур методом DFT.

- Впервые исследована радиационная стойкость наночастиц кремния с органической оболочкой при действии электронов с энергиями 9 -18 кэВ.

- Впервые методом твердотельного ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{29}Si систематически изучено лигандное покрытие поверхности синтезированных наночастиц кремния с органической оболочкой. Предложена интерпретация основных пиков химических сдвигов, обусловленных как функционализирующими поверхность органическими лигандами, так и продуктами распада молекул растворителя при взаимодействии последних со щелочными металлами. Впервые методом твердотельного ЯМР доказан факт разрыва простой эфирной связи С-О в условиях синтеза наночастиц кремния. Получение тонкоструктурных спектров твердотельного ЯМР стало возможным вследствие высокой чистоты синтезированных препаратов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Новый способ получения стабилизированных азотгетероциклическими карбенами кластеров кремния (квантовых точек) с узким распределением частиц по размерам и обеспечением возможности получения частиц заданного размера в интервале 1 - 12 нм.
2. Новый способ получения нанокристаллического кремния, обеспечивающий синтез кластеров нанокремния в интервале 1-12 нм восстановлением ТЭОСа в отсутствие галогенидов кремния и щелочных металлов в условиях гомогенного протекания реакции.
3. Получение в результате прямого химического синтеза с применением органического растворителя 2D наноструктур кремния (квантовых колодцев) с геометрическими размерами до 70 нм при средней толщине 3,3 нм. Предложен механизм образования 2D структур кремния, который не противоречит расчётам методом DFT, произведённым для подобных модельных структур.
4. Интерпретация основных пиков в спектрах твердотельного ЯМР нанокремния на ядрах ^{13}C и ^{29}Si . Впервые методом твердотельного ЯМР доказан факт разрыва простой эфирной связи С-О в молекулах растворителя при синтезе наночастиц кремния.

5. Результаты исследования цветной катодолюминесценции порошков нанокремния, стабилизированного как водородными, так и органическими лигандами. Обнаружен эффект зависимости интенсивности и спектрального состава катодолюминесценции от дозы облучения электронами с энергией 9 – 18 кэВ. Показано, что при нагреве до 900 °С нанокремния, стабилизированного водородными лигандами, начинает возрастать интенсивность линий КЛ в красной области спектра. Обнаружена высокая стабильность и устойчивость к электронному облучению частиц нанокремния, стабилизированных ННС.

Научная и практическая значимость работы.

В работе предложены два новых способа синтеза препаративных количеств нанокремния с узким распределением частиц в диапазоне 1-12 нм, что открывает новые практические возможности при создании tandemных солнечных панелей, современных материалов для микро- и наноэлектроники.

Полученные результаты впервые демонстрируют образование 2D структур нанокремния (квантовых колодцев), стабилизированных перфторфенильными лигандами, образующихся в результате прямого химического синтеза в реакционной системе с применением органического растворителя. В работе предложен механизм формирования подобных ламеллярных кристаллов нанокремния посредством самосборки наночастиц (квантовых точек) кремния, функционализированных тем же лигандом. Перфторфенильный механизм получения плоских квантовых структур может носить универсальный характер, что открывает новые возможности в препаративном получении ламелей (2D наноструктур) иных полупроводниковых материалов.

Методом твердотельного ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{29}Si получена уникальная информация фундаментального характера при исследовании механизмов стабилизации поверхности частиц нанокремния азотгетероциклическими карбенами, алкилами, арилами, соответствующими перфторорганическими лигандами, а также фрагментами молекул растворителя, возникающими при восстановлении кремнийсодержащих соединений щелочными металлами. Эта информация в практическом аспекте может служить надежной методической основой для анализа поверхности вновь синтезируемых аналогичных наноструктур кремния.

Впервые исследованная в широком температурном интервале (150-900 °С) цветная катодолюминесценция нанокремния, стабилизированного органическими лигандами и водородом, в сочетании с ИК-Фурье спектроскопией синтезированных образцов служит дополнительным подходом к пониманию природы люминесценции данных квантовых структур.

Апробация результатов диссертации. Результаты настоящей работы были представлены на российских и международных конференциях:

Научная конференция по росту кристаллов (Москва, 2008), 13th ICSCS/83rd CSS Symposium (США, 2009), V Национальная Кристаллохимическая конференция (Казань, 2009), 5th Congress on Ionic Liquids (Португалия, 2013), VI Международная научно-технической конференция. Микро- и нанотехнологии в электронике. (Нальчик, 2014), Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2014), Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, 2014), 23rd Congress and General Assembly of the IUCR (Монреаль, Канада, 2014).

Публикации По материалам диссертации опубликована 21 работа, в том числе 9 статей в рецензируемых изданиях (авторский вклад — 2.6 п.л), включённых в перечень ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus, 10 тезисов докладов на международных и национальных конференциях и 2 патента РФ.

Личный вклад автора В основу диссертации легли результаты исследований, выполненные автором на кафедре общей химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора в настоящую работу состоит в разработке методов синтеза образцов нанокремния, отработке методик функционализации полученных наночастиц кремния электронодонорными, электроноакцепторными и нейтральными лигандами, проведении экспериментов по изучению физико-химических свойств образцов, обработке и анализе полученных результатов. Соискатель систематизировал литературные и экспериментальные данные, подготовил материал для публикации в индексируемых отечественных и международных журналах и для его представления на многочисленных научных конференциях. Им сформулированы положения, выносимые на защиту.

Структура и объем работы Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, содержащего основные результаты и выводы, списка литературы и благодарностей.

Диссертация изложена на 181 странице, содержит 93 рисунка и 10 таблиц. Список литературы содержит 238 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

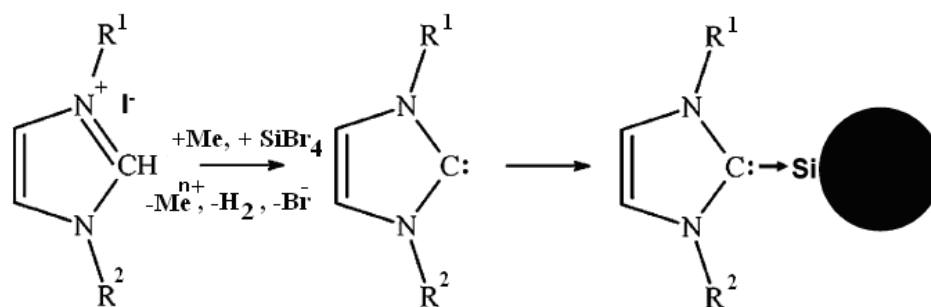
Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследования, показана практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор современной литературы о методах получения нанокристаллического кремния, включая физические, физико-химические и химические

способы синтеза [3]. В конце главы из литературного обзора делаются выводы о том, что любой способ блокировки P_b -центров на поверхности нанокристаллов ведёт к росту яркости ФЛ и что существующие до настоящего времени сведения о зависимости свойств нанокристаллического кремния от состава или структуры очень противоречивы. Например, авторы работы [4] считают неблагоприятным влияние окисления нк-Si на квантовый выход красной ФЛ, а в работе [1] интенсивная красная ФЛ объясняется наличием связи Si=O на поверхности нк-Si. В работе [5] голубая (а не красная) ФЛ объясняется оксидной плёнкой на поверхности нк-Si, а по мнению авторов работы [6] синяя ФЛ идёт от нк-Si, а не от поверхностных оксидов. Столь противоречивая картина свидетельствует о необходимости дополнительных исследований свойств частиц нк-Si, полученных новыми методами и функционализированных органическими лигандами различной природы, с учетом многократно проверенного на опыте утверждения: свойства твёрдых веществ зависят от особенностей их синтеза. Решению этих задач посвящена экспериментальная часть диссертационного исследования.

Во **второй главе**, для удобства разбитой на 10 разделов, приведены сведения об аппаратуре и методиках, используемых для анализа полученного нанокремния. В ней также приведены описание новых методов синтеза нанокремния, стабилизированного лигандами, и изложены основные результаты по исследованию свойств полученных нк-Si. В **разделе 2.1** описаны используемые реактивы. В **разделе 2.2** описаны использованные методы исследования кремниевых нанокристаллов: просвечивающая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, ФЛ спектроскопия, инфракрасная (ИК) спектроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние, спектроскопия твердотельного ЯМР, катодолюминесцентная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, оценка морфологии и толщины плоских нанокристаллов кремния при помощи атомно-силовой спектроскопии. **Раздел 2.3** содержит два новых способа синтеза стабилизированного нанокремния и подробные методики функционализации поверхности наночастиц кремния различными лигандами, включая предварительные эксперименты. Отличительной особенностью первого предложенного способа синтеза и стабилизации нанокремния является использование для этой цели азотгетероциклических карбенов, которые, в свою очередь, возникают в ходе реакции из подходящих ионных жидкостей. В качестве карбенов использовали производные имидазол-2-илидена (И-2-И) с разными заместителями. Ранее было известно [6], что карбеновые лиганды на основе 1,3-диалкил(диарил)имидазол-2-илиденов создают стерические затруднения для роста кластеров и ограничивают их размеры. В диссертационной работе осуществлена проверка

влияния стерических затруднений, создаваемых ННС в реакциях образования частиц нк-Si, на их размеры. Реакцию комплексообразования нк-Si с карбенами можно представить следующей схемой:



R^1, R^2 –И-2-И

Рис. 1. Схема образования карбенового комплекса на поверхности наночастиц кремния. R^1, R^2 –И-2-И получали восстановлением алкилметилимидазолия активными металлами (натрием, магнием, цинком); на схеме активный металл - Me, соответствующий металлу катион – Me^{n+} .

Конкретные условия осуществления способа, исходные реагенты и размер полученных кристаллов нк-Si приведены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость размера частиц нанокремния от условий синтеза.

Номер примера	Тетрагалогенид	Ионная жидкость		Металл-восстановитель	$t^{\circ}C$; τ , час	Интервал размеров частиц НК, нм; максимум кривой распределения, нм
		R_1	R_2			
1	SiCl ₄	CH ₃	CH ₃	Na	110; 2	1-80; 3,5
2	SiCl ₄	CH ₃	C ₃ H ₇	Na	110; 1	1-20; 2,0
3	SiCl ₄	CH ₃	C ₄ H ₉	Na	20; 24	1-12; 1,8
4	SiBr ₄	CH ₃	CH ₃	Na	110; 2	1-50; 2,8
5	SiBr ₄	CH ₃	C ₄ H ₉	Na	20; 24	1-12; 1,4
6	SiBr ₄	CH ₃	C ₆ H ₁₃	K	20; 24	1-10; 1,0
7	SiBr ₄	CH ₃	C ₆ H ₅	K	110; 2	1-10; 1,0
8	SiI ₄	CH ₃	CH ₃	Na	110; 2	1-50; 2,8
9	SiI ₄	CH ₃	C ₄ H ₉	Na	20; 24	1-10; 1,4

Как видно из таблицы, в зависимости от наличия конкретных радикалов R_1, R_2 в дизамещенном имидазолии (И-2-И) способ обеспечивает возможность получения конечного продукта (нк-Si) с заданным размером частиц. Установлено что, чем крупнее заместители R_1, R_2 у атомов азота дизамещенного имидазолия, тем более мелкие частицы стабилизированного кремния могут быть получены, снижение размеров R_1, R_2 у атомов азота приводит к укрупнению нанокластеров кремния.

Вторым новым способом получения нк-Si в диапазоне нескольких нанометров является предложенная нами реакция в гомогенной среде, состоящей из тетраэтилортосиликата (ТЭОС), боргидрида натрия, ионной жидкости 1,3-диметилимидазолий иодида (mmimI) и диглима в качестве растворителя. Первые два реагента хорошо растворяются в диглиме при комнатной температуре, а mmimI растворяется после его плавления (при 83 °С). Особенность реакции в этой системе состоит в том, что ТЭОС или mmimI по отдельности не реагируют с боргидридом натрия в диглиме, а взятые вместе взаимодействуют с образованием нанокристаллического кремния (рис. 2а). Реакция характеризуется хорошей воспроизводимостью и высокой технологичностью. Для сравнения, если взять более сильный восстановитель – металлический натрий, – то он не реагирует по отдельности с ТЭОСом (без растворителя) или раствором mmimI в диглиме даже после плавления натрия (при температуре 110 °С), но тройная смесь реагентов (не считая диглима), будучи гетерогенной системой, взаимодействует с образованием нанокристаллического кремния (рис. 2б). По данным ПЭМ размеры кристаллов нанокремния в дисперсии составили 2,2 - 8,4 нм (рис. 2).

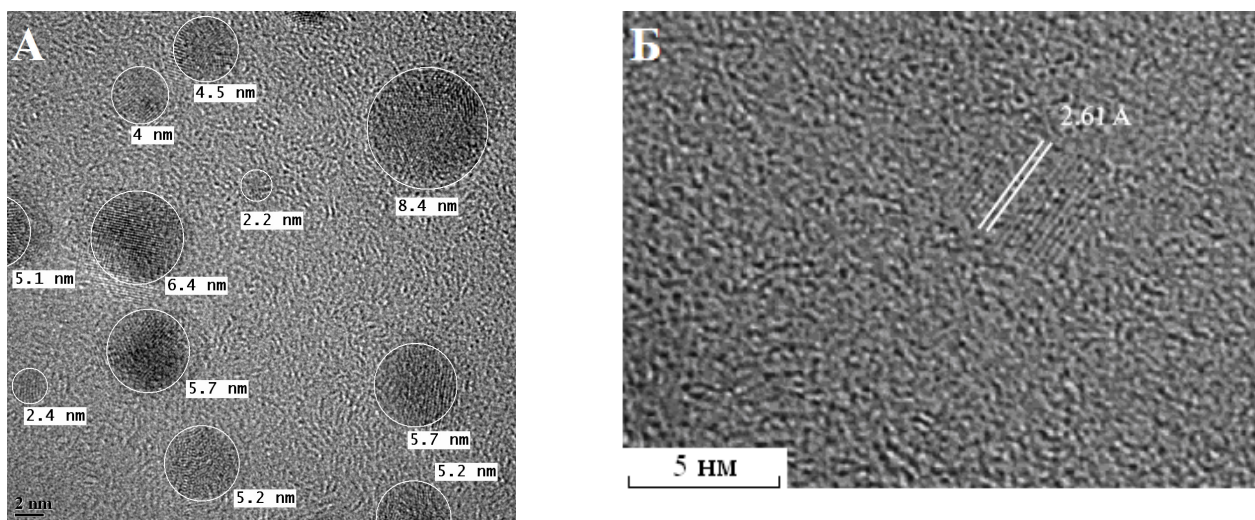


Рис. 2. А) ПЭМВР фото наночастиц кремния для системы ТЭОС–NaBH₄–ИЖ–диглим. Нанокристаллы кремния, полученные в результате гомогенного синтеза, имеют алмазоподобную структуру, характерную для крупнокристаллического кремния (так называемый Si-I); Б) ПЭМВР изображение наночастицы кремния, полученной в результате гетерогенной реакции в системе ТЭОС–Na–ИЖ–диглим. Межплоскостное расстояние 2,61 Å характерно для необычной ВС8 фазы кремния (Si-III), полученной впервые в коллоидном синтезе [7].

В этом же разделе приведены методики синтеза и свойства нанокремния, стабилизированного органическими лигандами:

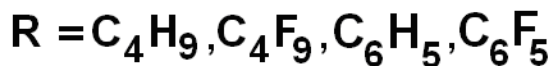
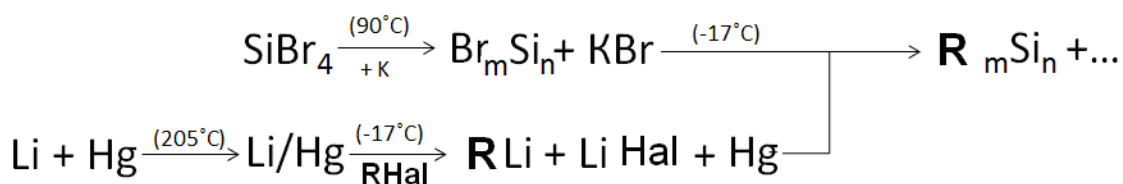


Рис. 3. Схема синтеза (в глицерине) нк-Si, стабилизированных органическими лигандами.

Необходимо подчеркнуть, что синтез нанокремния, покрытого бромид-ионами, осуществлялся всегда в атмосфере аргона или азота. Образцы выделялись в твердом виде в сухой камере. В разделе также даны методики синтезов нк-Si, которые использовались для исследования поверхности порошка нк-Si в экспериментах по твердотельному ЯМР.

В разделе 2.4 приведены результаты электронно-микроскопических исследований нанокремния. С учетом возникшего устойчивого интереса к двумерным нанокристаллам полупроводников [8-10] и высказанного мнения [11], что нельзя получить без подложки слои кремния моноатомной толщины, подобные графену, т.е. все 2D структуры кремния должны иметь определенную толщину, в работе проведены систематические электронно-микроскопические исследования образцов нк-Si, синтезированных с различными лигандными оболочками. Во всех синтезах нк-Si, стабилизированных перфторфенильными радикалами, наряду с аморфными частицами нанокремния 4 нм в диаметре, получены плоские нанокристаллы кремния без подложек в виде сэндвича, внешние слои которого образованы перфторфенильными лигандами, а между ними располагается плоский нанокристалл кремния (рис.4). С другими лигандами (фенильными, карбеновыми, алкильными, перфторбутильными, галоидными) подобных образований нами не наблюдалось. Показано, что в результате химического синтеза в органическом растворителе получена дисперсия 2D наноструктур кремния (квантовые колодцы) с геометрическими размерами до 70 нм.

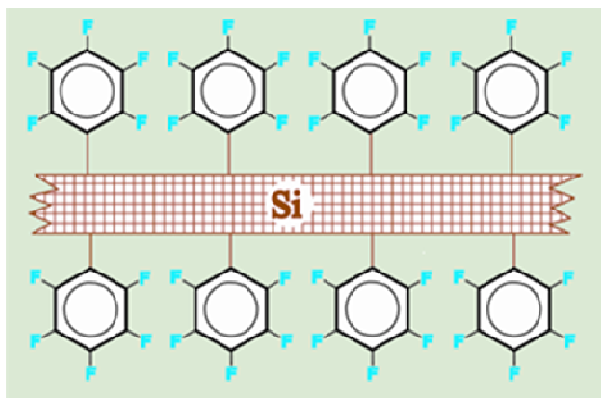


Рис. 4. Схема плоского нанокристалла кремния, стабилизированного перфторфенильными лигандами.

При сканировании по образцам также были получены и электронограммы (рис.5а), свидетельствующие о том, что в образцах содержатся наночастицы с кристаллической упорядоченностью. Расположение рефлексов на электронограммах соответствует алмазоподобной кубической элементарной ячейке кремния.

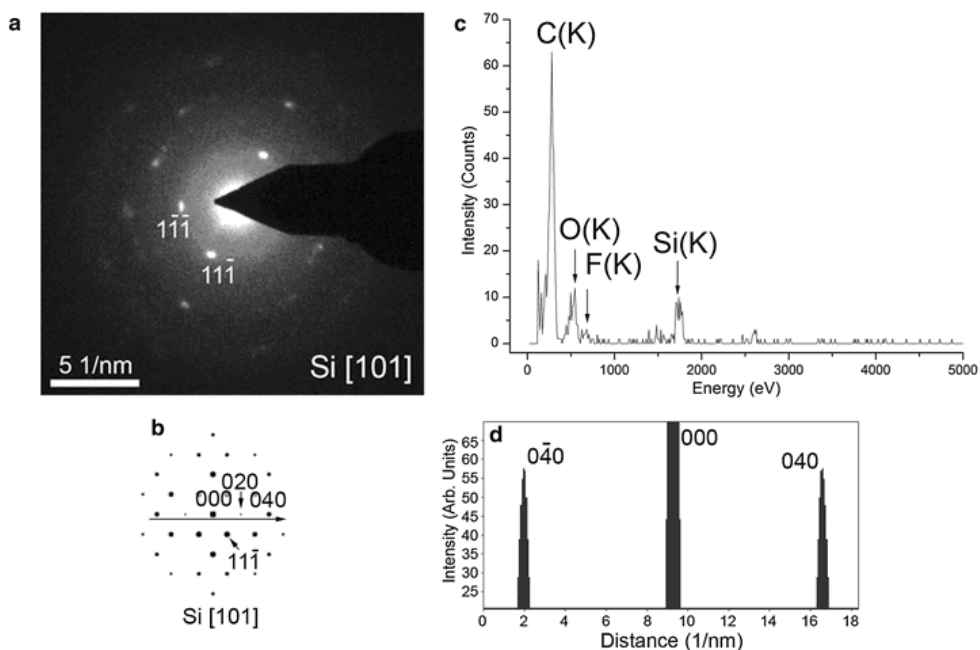


Рис. 5. Картина точечной дифракции с осевой зоной [101] Si (a), картина электронной дифракции, полученная в результате компьютерной симуляции от динамически выбранной площади (b), EDX спектр от плоских кристаллических частиц Si (c), рассчитанные интенсивности профилей рефлексов в направлении [010] для кристаллов толщиной 9 нм (d).

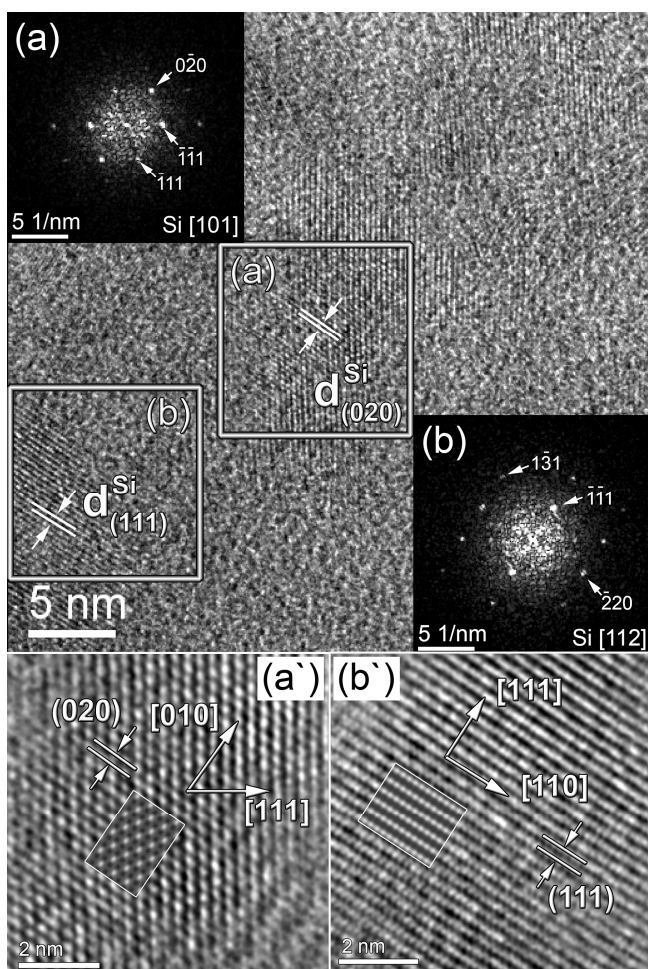


Рис. 6. ПЭМВР изображение плоского кристалла нанокремния. Вставки: дифрактограммы выбранных квадратных областей (a) и (b), относящимся к [101] и [112] осям зоны, соответственно (образец 35-2)*. Симуляция фильтрованного изображения (вставки) выполнена для двух случаев: дефокус 65.5 нм и предполагаемая толщина 6.9 нм (a'); дефокус 64.5 нм и предполагаемая толщина 9.3 нм (b') (образец 35).

От областей образцов, дающих точечную картину дифракции, получены изображения высокого разрешения (рис.6). Анализ контраста на ПЭМВР изображениях вблизи границ (кристаллическая частица)/ (углеродная поддерживающая подложка)

* Здесь и далее номера образцов приводятся в соответствии с текстом диссертации.

свидетельствует о том, частицы представляют собой тонкие пластины (2D структуры). Методом атомно-силовой микроскопии (AFM) была оценена толщина ламеллярных нк-Si. Результаты AFM показывают, что толщина изученных ламелей нк-Si находится в диапазоне 3,27 – 3,44 нм, а средний размер плоских нанокристаллов кремния на данном образце составляет 30 нм. На многих ПЭМ изображениях средний размер плоских кристаллов нанокремния может быть существенно больше, достигая величины 70 нм. Контраст изображения наблюдаемых частиц (BF TEM мода) довольно слабый. Частички разрушаются при облучении электронным пучком с энергией 300 кВ в течение 2-3 с (дифракционная картина полностью исчезает).

Для всех частиц нк-Si, стабилизированных органическими радикалами, дополнительно к ПЭМ и ПЭМВР фотографированы функции распределения этих частиц по размерам (рис.7-8).

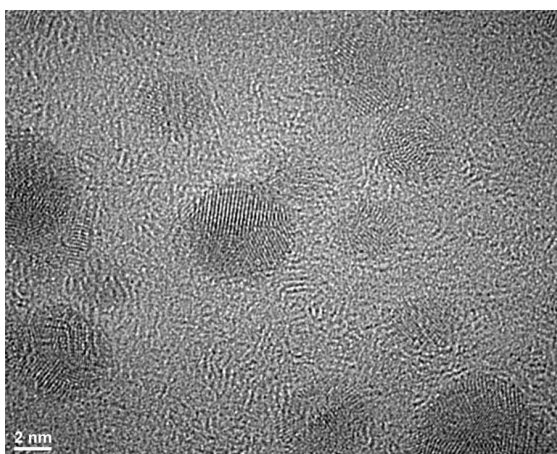


Рис. 7. ПЭМВР изображение Vу-нк-Si (образец 34).

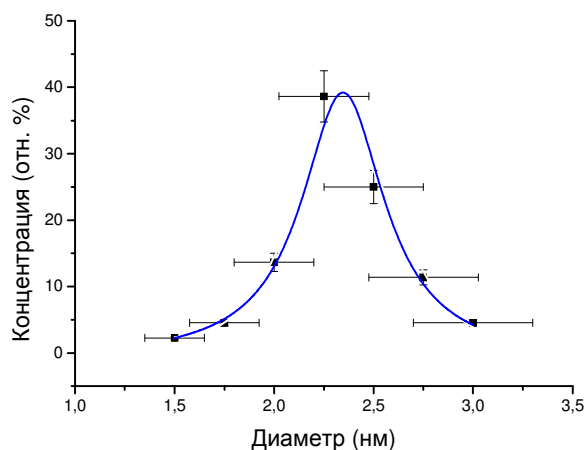


Рис. 8. Функция распределения по размерам Vу-нк-Si (образец 34).

Раздел 2.5. посвящен исследованию поверхности синтезированных наноструктур кремния. В отличие от ранее опубликованных результатов исследования нанокремния методом твердотельного ЯМР, нами были использованы наиболее чистые образцы, позволившие систематически получать спектры с тонкой структурой, что было осуществлено впервые в мировой практике. На рис. 9. приведен спектр ^{29}Si полученных нанокластеров кремния. Пики с величинами химических сдвигов -109.1 м.д., -100.6 м.д. и -91.6 м.д. относятся, соответственно, к центрам $\text{Q}^4 (\text{Si-O})_4\text{Si}$, $\text{Q}^3 (\text{Si-O})_3\text{Si}(\text{OH})$ и $\text{Q}^2 (\text{Si-O})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, которые свидетельствуют о частичном окислении кремния, а пик с величиной химического сдвига -77.1 м.д. относится к центру $(\text{Si})_4\text{Si}$. Интенсивность последнего сигнала довольно низка, несмотря на преимущественное нахождение кремния в нанокластере именно в виде $(\text{Si})_4\text{Si}$. Это связано с очень большим временем релаксации у

атомов кремния в таком окружении, что приводит к значительным сложностям в его регистрации методом спектроскопии ЯМР. Пики с химическими сдвигами -69.6 м.д. и -63.0 м.д. принадлежат центрам T^3 $(Si-O)_3SiR$ и T^2 $(Si-O)_2(OH)SiR$, где R – алкильный лиганд. Литературные данные также свидетельствует о том, что пик с величиной химического сдвига -16.0 м.д. можно отнести к центру типа D^2 $(Si-O)_2SiR_2$ или D^1 $(Si-O)(OH)SiR_2$, где R - фрагменты молекул глима $-CH_3$ и $-CH_2CH_2OCH_3$, образовавшие связи с поверхностными атомами кремния наночастиц. Таким образом, в спектре ^{29}Si ЯМР

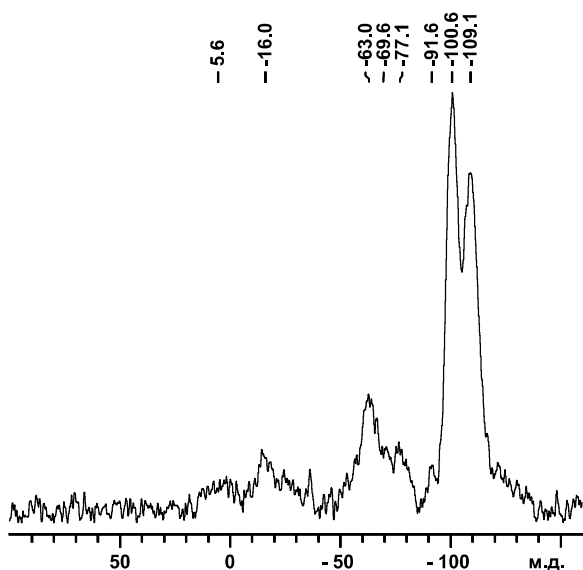


Рис. 9. Спектр ЯМР ВМУ ^{29}Si нк-Si (образец 38). В качестве эталона сравнения для ^{13}C и ^{29}Si (0 м.д.) был использован $Si(CH_3)_4$.

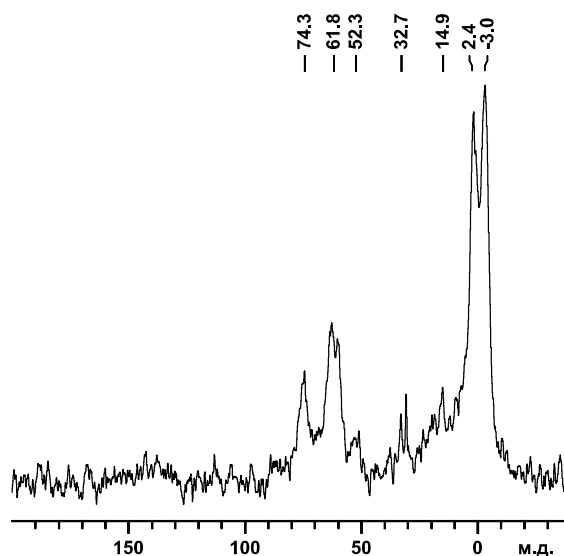


Рис. 10. Спектр ЯМР ВМУ ^{13}C нанокластеров кремния (образец 38).

наблюдаются три типа сигналов: в полностью окисленном состоянии (центры Q^n , $n=2-4$), в составе ядра нанокластера $(Si)_4Si$, а также атомов кремния, находящихся на поверхности оксидной фазы и связанных с органическими лигандами (центры T^n , $n=2-3$ и D^n , $n=1-2$). Дополнительную информацию о структуре этих лигандов дает спектр ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C (рис. 10). Спектр ^{13}C содержит пики с величинами химических сдвигов -3.0 м.д. 2.4 м.д., относящиеся к центрам Si_3SiCH_3 и $(SiO)_3SiCH_3$ соответственно, т.е. подтверждается, что нанокластеры кремния сосуществуют с оксидом кремния. Группа пиков в интервале от 61.8 м.д. до 74.3 м.д. принадлежит сорбированному на поверхности нанокристаллов кремния глиму. Из мелких пиков уверенно можно идентифицировать только пик при 52.3 м.д. как $SiOCH_3$ и пик 14.9 м.д. как $SiCH_2CH_2OCH_3$, а интерпретацию остальных следует отложить до накопления большего количества экспериментального материала.

На рис. 11 приведен спектр ^{29}Si MAS NMR образца 41, синтезированного в глиме и стабилизированного ННС. Пики -110.9 и -107.1 м.д. относятся к центрам Q^4 , пики -102.7 и

-98.6 м.д. – центрам Q^3 . Их раздвоение объясняется, по-видимому, слабой их интенсивностью из-за недостаточного накопления сигнала. Пик -65.2 м.д. есть суперпозиция пиков от нанокристаллов кремния при -70. м.д. и центров T^3 оксидной фазы кремния при -65.2 м.д. Пики -19.2 м.д. и 8.5 м.д. относятся соответственно к центрам $(Si)_3Si$ -алкил и $(Si)_3Si$ -карбен, находящимся на поверхности нк-Si. На рис. 12 приведен спектр ^{13}C CP/MAS NMR образца 41, полученного восстановлением тетрабромсилана в присутствии ионной жидкости и глима. Пик -2.8 м.д. нами отнесен к

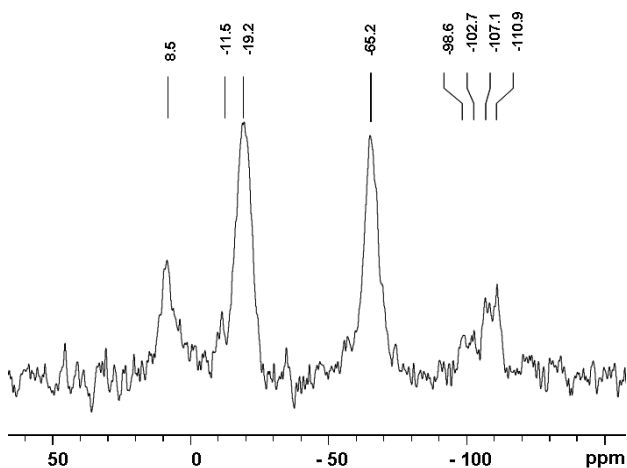


Рис.11. Спектр ЯМР ВМУ ^{29}Si нк-Si, стабилизированного азотгетероциклическими карбенами (образец 41).

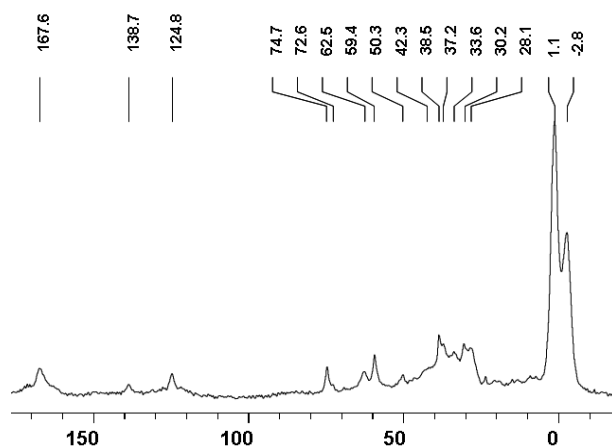


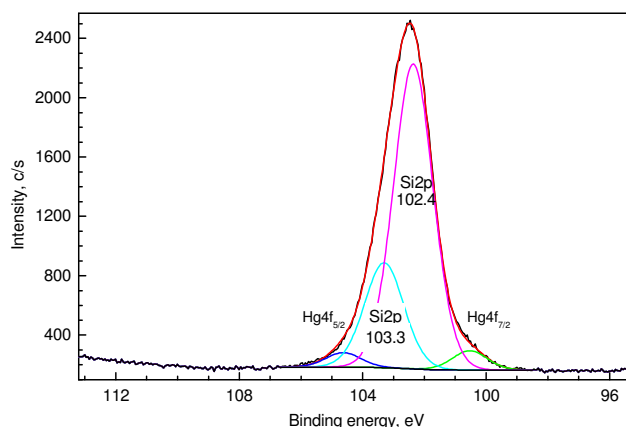
Рис. 12. Спектр ЯМР ВМУ ^{13}C нк-Si, полученных в глиме (образец 41).

метилам, связанным с нанокристаллическим кремнием, а пик 1.1 м.д. – к метилам, связанным с атомами кремния окисленной поверхности. Пики 38.5 и 37.2 м.д. относятся к метильным группам имидазолия. Пик 124.8 м.д. интерпретируется как атомы C4 и C5 илиденового лиганда, а пик с величиной химического сдвига 138.7 м.д. – как резонанс ядра атома C2 иодида имидазолия, бравшегося в избытке и оставшегося в смеси с нанокремнием после выпаривания растворителя. Сигнал 167.6 м.д. соответствует атому углерода C2 илиденового лиганда на поверхности нанокристаллов кремния. Обнаружено, что стабилизация нанокристаллов кремния посредством ННС в глиме сопровождается дополнительной функционализацией поверхности кремниевых наночастиц продуктами расщепления связей С-О глима или диглима.

Раздел 2.5 также содержит результаты исследования нанокремния, полученного в результате синтеза с различными лигандными оболочками, методом ИК-спектроскопии. Экспериментальные ИК спектры нанокремния интерпретированы на основании проведенных квантово-механических расчетов колебательных спектров модельных соединений, выполненных с использованием пакета программ Gaussian 09. Сравнительный анализ экспериментальных и расчётных данных свидетельствует о

химической связи радикалов с частицами нанокремния. Из результатов расчетов следует, что полосы Si-C валентных колебаний расположены в области $650 - 850 \text{ см}^{-1}$ и имеют низкую интенсивность (от 1.85 до 38.17 км/моль), по сравнению, например, с интенсивностью рядом лежащей полосы $-\text{SiH}_3$ деформационного колебания, составляющей ~ 450 км/моль. Также в **разделе 2.5** отмечено, что кроме метода ИК-спектроскопии, факт образования химической связи между органическими лигандами и поверхностью частиц нанокремния доказывался методом XPS (см. рис.13.).

Рис. 13. XPS спектр для Si2p и Hg4f линий для нк-Si, стабилизированных перфторфенильными лигандами (образец 35-1). В спектре можно выделить два состояния кремния. Линия с энергией связи около 102.4 эВ характерна для кремний-органических соединений. Линия с энергией связи 103.3 эВ соответствует оксиду кремния SiO_2 . Сигнал при 102,4 эВ сильный, что свидетельствует о заметной концентрации лигандов на поверхности нанокремния.



Фотолюминесценции нанокремния, стабилизированного лигандами, посвящен **раздел 2.6**. В работе показано, что интенсивность ФЛ большинства синтезированных образцов нанокремния возрастает (\sim в 700 раз) при разбавлении дисперсий водой или алифатическими спиртами. Была изучена ФЛ нк-Si, стабилизированного карбеном.

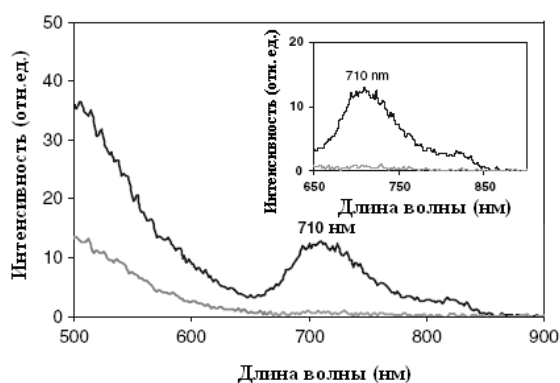


Рис. 14. Спектр ФЛ дисперсии наночастиц Si в диглиме, стабилизированных pmimI (расположенная ниже серая кривая – спектр контрольного образца). Длина волны возбуждения - 320 нм. На вставке показана полоса ФЛ в интервале 650–900 нм для образца 10.

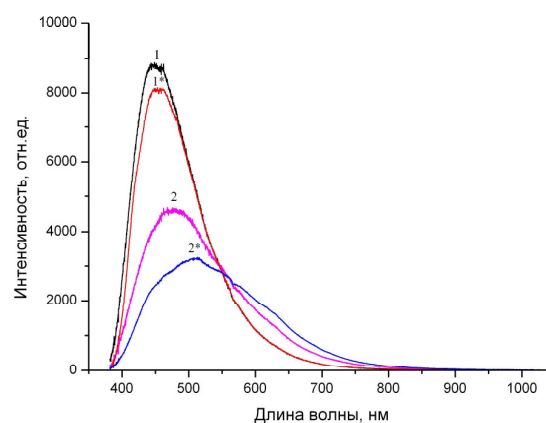


Рис. 15. Спектры ФЛ дисперсии (1) и плёнки (2) на кварце нанокремния, стабилизированного карбеном (образец 19). Спектры того же образца через неделю: дисперсия (1*) и плёнка на кварце (2*). Спектры откорректированы на аппаратную функцию прибора.

Интенсивность ФЛ как дисперсии так и плёнки на кварце образца 19 заметно снижается с течением времени, что по-видимому, связано с изменением поверхностных состояний нанокремния, обусловленным окислением нк-Si кислородом воздуха. Замена растворителя и применение более энергичного восстановителя для образца 19 нашло отражение в заметном изменении спектра ФЛ в области 650 – 900 нм.

В спектрах ФЛ нанокремния, стабилизированного органическими лигандами, в 1,2-диметоксиэтано (глиме) проявляется широкая интенсивная полоса в синей области спектра при 400-550 нм, структура которой (положение максимумов и их количество) зависит от природы лиганда, модифицирующего поверхность наночастиц, прежде всего от того, является ли он водород - или фтор-содержащим радикалом (рис. 16).

Из приведённых спектров (рис. 17) видно, что в полученном коллоидном растворе наночастиц кремния, стабилизированных бутильными лигандами, проявляется еще одна интенсивная полоса в районе ~ 800 нм. По-видимому, это связано с тем, что, в отличие от случая импульсной ксеноновой лампы, использование мощного лазерного светодиода приводит также к возбуждению ФЛ кислород-дефицитных центров.

В работе обнаружена ФЛ кристаллических 2D – структур нанокремния. Максимум ФЛ этих объектов лежит в районе 420-460 нм и зависит от длины волны возбуждения ФЛ.

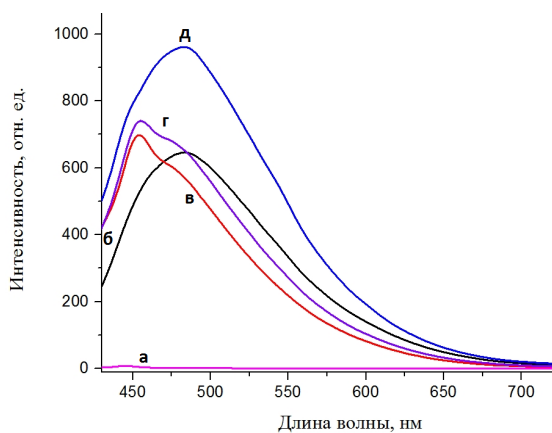


Рис. 16. Спектры ФЛ растворов нк-Si, модифицированного органическими лигандами в глиме: а) растворитель; б) F-Bu-нк-Si (образец 33); в) Bu-нк-Si (образец 34); г) Ph-нк-Si (образец 37) и д) PPh-нк-Si (образец 35).

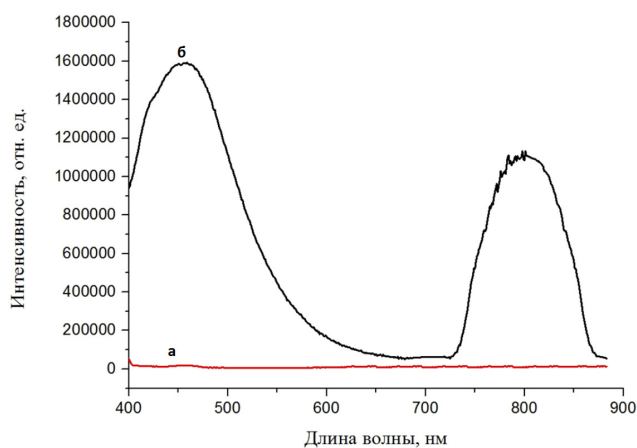


Рис. 17. Спектры ФЛ: а -растворитель, б - раствор Bu-нк-Si (образец 34).

В разделе 2.7 приведены результаты исследования нк-Si методом цветной катодолуминесценции (ЦКЛ) и цветной катодолуминесценции высокого спектрального разрешения (ЦКЛВСП) при облучении образцов электронами с энергией 9-18 кэВ в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм. рт. столба. Обнаружена интенсивная КЛ в видимом диапазоне спектра. Отмечено, что при возрастающем увеличении дозы облучения КЛ первоначально заметно

возрастает, а затем при дальнейшем облучении исчезает. Такая картина характерна для большинства нк-Si, стабилизированными различными органическими радикалами. Обнаружено единственное исключение из этого правила. На образцах нк-Si, стабилизированным азотгетероциклическими карбенами, не выявлено эффекта изменения интенсивности КЛ при облучении электронами различных энергий. Эксперимент показал необычайную стабильность данных объектов. Возможное объяснение подобной стабильности заключается в формировании на поверхности наночастиц кремния слоя карбида кремния, который защищает ядро нанокремния от негативного влияния различных факторов, снижающих КЛ. Карбид кремния может образоваться под действием электронного пучка путем разрыва связей C-N в карбене при сохранении Si-C связи. В этом же разделе анализируются спектральные характеристики КЛ образцов нк-Si, покрытых водородом, при их предварительном прогреве в вакууме 5×10^{-2} мм. рт. столба в температурном диапазоне $150^\circ - 900^\circ$ С. Параллельно регистрировались ИК спектры поглощения тех же самых образцов, прокаленных при соответствующих температурах. Установлено, что нагрев в вакууме образцов до 900° С, в отличие от нагрева в диапазоне $150 - 450^\circ$ С, приводит к росту интенсивности КЛ в длинноволновой области спектра с одновременным исчезновением в ИК-спектрах образца полос в области 3400 и 3250 см^{-1} , которые свидетельствовали о наличии двух видов ОН-групп: внутренних и внешних.

В разделе 2.8 диссертации представлены результаты анализа морфологии ламелей (2 D структур нанокремния) методом AFM, о которых упоминалось ранее (см. раздел 2.4).

В разделе 2.9 представлены данные, полученные в совместной работе с сотрудниками ФИАНа и ИОФАНа, связанные с изучением геометрии и электронной структуры

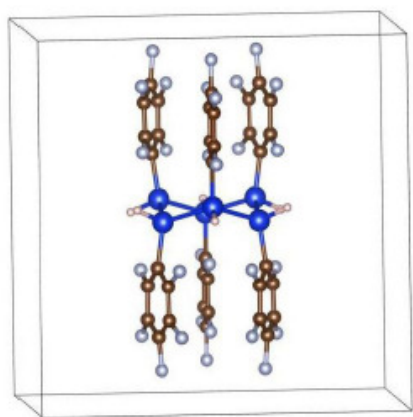


Рис. 18. Структура релаксационных изогнутых лигандов FPh для монослоя FPh-Si, большие шары – атомы Si монослоя кремния, темные – атомы С, серые – атомы F и малые – атомы Н. Вид вдоль оси b в изометрии.

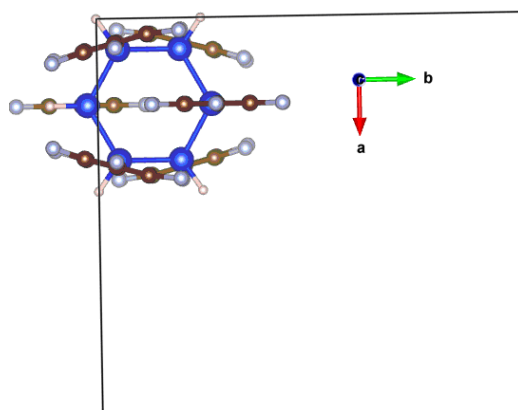


Рис. 19. Структура релаксационных изогнутых лигандов FPh для монослоя FPh-Si, большие шары – атомы Si монослоя кремния, темные – атомы С, серые – атомы F и малые – атомы Н. Вид вдоль оси c.

модельных 2D структур нк-Si согласно DFT расчётам. Ab initio вычисления для FPh-нк-Si были выполнены с использованием APW+lo приближения в программе WIEN2k [12]. Обмен-корреляционные эффекты были учтены в рамках GGA аппроксимации [13]. DFT вычисления были выполнены для суперячейки FPh-нк-Si, содержащей 78 атомов, т.е. 6Si+6H+36C+30F внутри кубической ячейки с ребром около 20 Å (рис. 18-19). Сходимые результаты были получены при энергии отсечения для интерстициального расширения плоской волны 354 эВ. Релаксации всех атомных положений были включены в расчёты до тех пор пока Hellmann-Feynman силы в каждой точке были меньше, чем 2 мэВ/Å. Расчёт показывает, что связи Si-C крайних лигандов изогнуты (рис.18), а сами крайние FPh лиганды слегка повернуты относительно центральных FPh лигандов и (“покоробленного”) нанослоя кремния (рис.18-19). Аналогичные DFT вычисления были выполнены для суперячейки Ph-нк-Si, также содержащей 78 атомов, т.е. 6Si+36H+36C. Фенильные лиганды не изогнуты и не повернуты подобно тому, как это наблюдается у FPh лигандов. Выполненное моделирование указывает на заметное межлигандное взаимодействие в случае FPh, которое обусловлено специфическим распределением электронной плотности в этих лигандах, обсуждаемым в литературе и изложенным в диссертации.

В разделе 2.10 приведены результаты исследования токсичности синтезированных в диссертационной работе препаратов нанокремния на примере фильтрующих двустворчатых моллюсков. Исследование выполнено совместно с сотрудниками ИОХ РАН и Пущинского государственного естественно-научного института. В принципе токсичность нанокремния может быть обусловлена: 1) непосредственно наночастицами кремния, 2) органической шубой наночастиц, 3) растворителем или комбинацией перечисленных факторов. Результаты показывают, что токсичность изученных препаратов, содержащих наночастицы кремния, наиболее вероятно связана с влиянием лигандов (особенно перфторированных лигандов и ННС).

Глава 3 диссертации посвящена краткому обсуждению полученных результатов. Существенным **практическим результатом** выполненной диссертационной работы явилась разработка двух новых способов получения нанокремния с возможностью регулировки размеров частиц в интервале 1-12 нм. Фундаментальным **научным результатом** работы является синтез плоских нанокристаллов кремния, функционализированных перфторфенилом. Впервые в результате прямого химического синтеза в органическом растворителе получены 2D наноструктуры кремния (квантовые колодцы) с размером до 70 нм при средней толщине 3,3 нм (согласно данным AFM). Подобные структуры открывают возможность создания p-n переходов посредством

допирования методами, принятыми в современной микроэлектронной промышленности. Необходимо отметить актуальность использования плоских 2D наноструктур в спинтронике. Допирование 2D наноструктур кремния атомами таких металлов, как Mn, Cr, Fe, Co, Ni, позволит использовать эти нанокристаллы в качестве, например, перспективных элементов магнитной памяти. Другим важным **научным результатом** работы явился синтез квантовых структур нанокремния, стабилизированных ННС и органическими лигандами различной природы: бутильными, фенильными, перфторбутильными и перфторфенильными радикалами. Изучено влияние органической оболочки нк-Si на люминесцентные свойства полученных образцов нанокремния в виде дисперсий, плёнок, порошков. Впервые исследована цветная катодолюминесценция нанокремния, стабилизированного органическими лигандами. Обнаружен эффект зависимости интенсивности и спектрального состава катодолюминесценции от дозы облучения электронами с энергией 9 – 18 кэВ. Наконец, поверхность синтезированного нанокремния впервые систематически изучена методом твердотельного ЯМР на ядрах ^{13}C и ядрах ^{29}Si . и параллельно проанализирована также при помощи метода ИК-спектроскопии. Полученные результаты дают основание рассматривать предложенные способы получения нанокремния в качестве возможного подхода к созданию микро- и нанотехнологий для производства нк-Si, используемого для целей микроэлектроники, фотоники, в tandemных солнечных панелях, в перспективных приборах спинтроники, в различных сенсорах, для медицинских и биологических применений.

Заключение диссертации содержит основные **выводы**:

1. Получены стабилизированные азотгетероциклическими карбенами кластеры кремния (квантовые точки) с узким распределением частиц по размерам и обеспечением возможности получения частиц заданного размера в диапазоне 1 -12 нм.
2. Получен нанокристаллический кремний, исходя из ТЭОСа и боргидрида натрия, в отсутствие галогенидов кремния и щелочных металлов в условиях гомогенного протекания реакции. Способ технологичен и хорошо воспроизводим.
3. Впервые посредством химического синтеза в отсутствие подложки получены наноструктуры кремния (квантовые колодцы) с плоской морфологией и геометрическими размерами до 70 нм при средней толщине 3,3 нм. Предложен механизм образования 2D наноструктур, который не противоречит расчётам методом DFT , произведённым для подобных модельных структур.
4. Впервые систематически изучено лигандное покрытие поверхности синтезированных наночастиц кремния с органической оболочкой методом твердотельного ЯМР на ядрах ^{13}C

и ^{29}Si . Предложена интерпретация основных пиков химических сдвигов, обусловленных как функционализирующими поверхность органическими лигандами, так и продуктами распада молекул растворителя при взаимодействии последних со щелочными металлами. Подтвержден факт разрыва простой эфирной связи С-О в условиях синтеза наночастиц кремния.

5. Обнаружен эффект зависимости интенсивности и спектрального состава катодолюминесценции порошков нанокремния, стабилизированных как водородными, так и органическими лигандами, от дозы облучения электронами с энергией 9 – 18 кэВ. Установлен факт возрастания интенсивности линий КЛ в красной области спектра при нагреве до 900 °С нанокремния, стабилизированного водородными лигандами. Обнаружена высокая стабильность и устойчивость к электронному облучению частиц нанокремния, стабилизированных ННС - лигандами.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Canham L. T. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. P. 1046–1048
- [2] Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 197-200.
- [3] Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011, с 648.
- [4] Jurbergs D., Rogojina E., Mangolini L., Kortshagen U. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 233116.
- [5] Nozaki T., Sasaki K., Ogino T., Asahi D., Okazaki K. // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 235603 (6pp).
- [6] Shen P., Uesawa N., Inasawa S., Yamaguchi Y. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 1669–1675.
- [7] Ganguly S., Kazem N., Carter D., Kauzlarich S.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 1296–1299.
- [8] Son J. S., Wen X.-D, Joo J., Chae J., Sung-il B., Kunsu P., Jeong H., Kwangjin A., Jung H. Y., Soon G. K., Sang-Hyun C., Zhongwu W., Young-Woon K., Young K., Hoffmann R., Hyeon T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 6861-6864.
- [9] Ithurria S., Dubertret B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 16504 –16505.
- [10] Bouet C., Tessier M. D., Ithurria S., Mahler B., Nadal B., Dubertret B. // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 1262-1271.
- [11] Hoffmann R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 93-103.
- [12] Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. Wien2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties // Karlheinz Schwarz. Techn. Universitat Wien. Austria. 2001.
- [13] Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865-3868.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Захаров М.А., Камышный А.Л., Магдасси Ш., Яценко А.В. Стабилизация наночастиц кремния карбенами // Координационная химия. 2010. Т. 36. N.5. С. 330-332.
2. Kamyshny A.L., **Zakharov V.N.**, Zakharov M.A., Yatsenko A.V., Aslanov L.A., Magdassi S. Photoluminescent silicon nanocrystals stabilized by ionic liquid // Journal of Nanoparticle Research. 2011. v. 13. p. 1971-1978.
3. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Павликов А.В., Савилов С.В., Тимошенко Ю.В., Яценко А.В. Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного бутильными и перфторбутильными лигандами // Координационная химия, 2013, т. 39, No. 6, с. 427-431.
4. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Савилов С.В., Сенявин В.М., Яценко А.В. Синтез и свойства нанокремния, полученного гомогенным и гетерогенным восстановлением тетраэтилортосиликата // Координационная химия. 2014. Т. 40. N 9. с. 523 – 526.
5. Орехов А.С., Савилов С.В., **Захаров В.Н.**, Яценко А.В., Асланов Л.А. Стабилизация нанокристаллических 2D-структур кремния перфторфенильными лигандами // Координационная химия. 2014. Т. 40. N.1. с. 3-7.
6. Orekhov A.S., Savilov S.V., **Zakharov V.N.**, Yatsenko A.V., Aslanov L.A. The isolated flat silicon nanocrystals (2D structures) stabilized with perfluorophenyl ligands // Journal of Nanoparticle Research. 2014. v. 16. p. 2190 (1-8).
7. Сенявин В.М., Фекличев Е.Д., **Захаров В.Н.**, Курамшина Г.М., Асланов Л.А. Спектральное и теоретическое исследование нанокристаллов кремния, стабилизированных органическими радикалами // Координационная химия. 2015. Т. 41. N.4. С.195 -202.
8. Aslanov L.A., Kudryavtsev I.K., **Zakharov V.N.**, Kulatov E.T., Uspenskii Yu.A. Free-Standing 2D Silicone Nanocrystals Stabilized with Perfluorophenyl Ligands: Experiment and Ab Initio Research // Solid State Phenomena. 2015. V. 133-134. P. 575-578.
9. Колягин Ю.Г., **Захаров В.Н.**, Яценко А.В., Асланов Л.А. Исследование лигандного покрытия нанокластеров кремния методом твердотельного ЯМР // Известия АН. серия химическая. 2015. N8. С. 1829 – 1832.

ИЗБРАННЫЕ ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ НА КОНФЕРЕНЦИЯХ:

1. Архарова Н.А., Асланов Л.А., Захаров М.А., **Захаров В.Н.**, Клечковская В.В., Суворова Е.И. Синтез и исследование наночастиц кремния // Научная конференция по росту кристаллов. НКРК-2008. 17-21 ноября 2008. Москва с. 412.
2. Kamyshny A., Ben-Ami K., Magdassi S., **Zakharov V.**, Zakharov M., Aslanov L. Photoluminescent Silicon Nanocrystals (Quantum Dots): Synthesis and Properties // Proc. 13th ICSCS/83rd CSS Symposium. June 14-19. 2009. N.Y. USA. P.243.
3. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Захаров М.А., Камышный А.Л., Магдасси Ш. Нанокремний: метод ограничения размеров // Тезисы доклада V Нац. Кристаллохим. Конф. 29 ноября – 4 декабря. 2009. Казань. С. 59.
4. Aslanov L.A., **Zakharov V.N.**, Yatsenko A.V. Ionic Liquids for the nanosilicon systems // Proc. 5th Congress on Ionic Liquids. 2013. Algarve. Portugal. P. 27.
5. Aslanov L.A., Kudryavtsev I.K., **Zakharov V.N.**, Kulatov E.T., Uspenskii Y.A. Free-Standing Flat Silicene Nanocrystals Stabilized with Perfluorophenyl Ligands: Experiment and Ab Initio Research // Proc. Moscow International Symposium on Magnetism. MISM. 29 June – 3 July. 2014. P. 621.
6. Aslanov L.A., **Zakharov V.N.**, Yatsenko A.V. Sandwich-like flat freestanding silicon Nanocrystals // Proc. 23rd Congress and General assembly of the IUCR. August 5 -12. 2014. Montreal. Quebec. Canada. C945.

ПУБЛИКАЦИИ ПАТЕНТОВ :

1. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Захаров М.А., Яценко А.В. Способ получения стабилизированных кластеров кремния. // Патент РФ N 2415079. Оpubл. 27.03.2011.
2. Асланов Л.А., **Захаров В.Н.**, Савилов С.В. Способ получения нанокристаллического кремния // Патент РФ N 2471709. Оpubл. 10.01.2013.

Благодарности

Данная работа была поддержана следующими грантами:

1. Федеральная целевая программа “Исследования и развитие Приоритетных направлений научного и технологического комплекса России в 2007-2012 “, лот No. 7 “Технологии создания мембран и каталитических систем, проект No. 2007-2-1.3-28-01-524”.
2. Грант РФФИ– Израильское министерство науки и технологии 06-03-72009-МНТИ_a;
3. Грант РФФИ 11-03-01071a;
4. Грант РФФИ 15-03-06948a.
5. Программа развития Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Автор искренне благодарит научного руководителя д.х.н., проф. Асланова Леонида Александровича за внимание, постоянный интерес к работе и обсуждение полученных результатов.