



ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного учреждения науки “Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук” (ИОНХ РАН) на диссертационную работу Валерия Николаевича Захарова

“Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами”

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Захарова В.Н. посвящена синтезу нанокристаллического кремния и исследованию ряда его свойств, прежде всего люминесцентных. **Актуальность** данного исследования обусловлена необходимостью разработки новых дешевых и эффективных способов синтеза частиц нанокремния с размерами в диапазоне 1-12 нм, имеющих перспективы для практического применения, например, в производстве новых источников света, твердотельных лазеров, приборов оптоэлектроники, биофотоники, тандемных солнечных панелей, а также для медицинских и биологических применений. С фундаментальной точки зрения актуальной задачей является выявление закономерностей влияния лигандного покрытия наночастиц на структуру кремниевого ядра, а также выявление особенностей совместного влияния системы “ядро-оболочка” на фотолюминесцентные и катодолюминесцентные свойства наночастиц кремния.

Научная новизна диссертационной работы Захарова В.Н. заключается в получении кластеров кремния (квантовых точек), стабилизированных азотгетероциклическими карбенами, с узким распределением частиц по размерам в диапазоне 1 -12 нм. В работе впервые получен нанокристаллический кремний, исходя из тетраэтилортосиликата и боргидрида натрия, в отсутствие галогенидов кремния и щелочных металлов в условиях гомогенного протекания реакции. Впервые посредством химического синтеза получены

наноструктуры кремния (квантовые колодцы) с плоской морфологией в отсутствие подложки и предложен механизм образования 2D наноструктур. Впервые систематически изучено лигандное покрытие поверхности синтезированных наночастиц кремния с органической оболочкой методом твердотельного ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{29}Si и предложена интерпретация основных пиков химических сдвигов. В работе впервые исследована радиационная стойкость наночастиц кремния с различными лигандными оболочками в диапазоне энергий 9-18 кэВ. Обнаружена зависимость интенсивности и спектрального состава катодолуминесценции порошков нанокремния, стабилизированных как водородными, так и органическими лигандами, от дозы облучения электронами. Обнаружена высокая стабильность к электронному облучению наночастиц кремния, стабилизированных азотгетероциклическими карбенами.

Структура диссертации.

Диссертация изложена на 181 странице машинописного текста, содержит 93 рисунка и 10 таблиц. Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, содержащего основные результаты и выводы, списка литературы, состоящего из 238 ссылки.

Во *введении* автор приводит обоснования актуальности темы диссертации, формулирует цель, научную новизну, практическую значимость диссертации и основные результаты, выносимые на защиту. Также в данном разделе перечисляются методы исследования синтезированных образцов.

Глава I представляет литературный обзор, в ней рассмотрены известные к настоящему времени методы получения нанокристаллического кремния (нк-Si), включая физические, физико-химические и химические способы синтеза. Автор отмечает противоречивость имеющихся в литературе сведений о зависимости свойств нанокристаллического кремния от состава или структуры, на основании чего делается вывод о необходимости дополнительных исследований свойств частиц нк-Si, полученных новыми методами и функционализированных органическими лигандами различной природы.

Глава II содержит экспериментальные результаты диссертационные работы и является ключевой в диссертации, поскольку в ней описаны все методики физико-химических исследований, приводятся подробные описания выполненных в работе синтезов частиц нанокремния. В этой же главе приводятся *результаты* получения нанокремния двумя новыми запатентованными способами. Захаров В.Н. приводит методики функционализации

поверхности наночастиц кремния лигандами различной природы: бутильными, фенильными, перфторбутильными и перфторфенильными лигандами.

Фундаментальным научным достижением, изложенным в главе II, является синтез плоских нанокристаллов кремния (2D квантовых структур), покрытых перфторфенильными лигандами, и полученных без подложки в органическом растворителе. На основании анализа литературных данных автор отмечает, что подобные структуры возникают в результате специфического межлигандного взаимодействия и достигают размеров 70 нм и более. Методом атомно-силовой микроскопии оценена толщина таких нанокристаллов равная 3,3 – 3,5 нм.

В разделе 2.5 данной главы приводятся результаты выявленных особенностей лигандного покрытия частиц нанокремния методами твердотельного ЯМР на ядрах C^{13} и Si^{29} и Фурье-ИК спектроскопии. Впервые методом ЯМР зафиксирован факт разрыва активными металлами простой эфирной связи используемых растворителей – глимов.

Одними из ключевых разделов данной главы является разделы 2.6 и 2.7, в которых анализируются закономерности фотолюминесценции и катодолюминесценции нанокремния, стабилизированного различными лигандами. Приведены результаты исследования специфического межлигандного взаимодействия модельных соединений нанокремния с перфторфенильными лигандами с использованием квантово-химического аппарата теории функционала плотности. В заключении главы II дан анализ изученной нанотоксичности частиц нанокремния, покрытыми различными лигандами, на примере двухстворчатых моллюсков.

Третья глава диссертации посвящена краткому обсуждению полученных данных.

В заключение диссертации автором сформулированы выводы.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается совокупностью использования современных взаимодополняющих физико-химических методов и аргументированным обсуждением полученных данных.

Все основные результаты диссертационной работы представлены и апробированы в 10 докладах на 7 конференциях различного уровня, в 9 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах списка ВАК, а также изложены в 2 патентах РФ.

В целом, полученные автором результаты представляют, несомненно, научный интерес и имеют реальные перспективы практического применения, обусловленные двумя патентами РФ.

По содержанию работы можно сделать ряд **замечаний**.

1. В разделе 2.4 диссертации, который является одним из ключевых для всего исследования, приведены результаты, полученные на электронном просвечивающем микроскопе (ПЭМ), которые требуют, однако, более подробного рассмотрения и соответствующего объяснения. Так, например, в качестве одного из основных доказательств получения плоских нанокристаллов кремния, стабилизированных перфторфенильными лигандами, автор приводит изображения на рис.7 и 8, полученные на ПЭМе. На рис.7 действительно видна некая упорядоченность, имеющая размеры порядка нескольких десятков нанометров, но, по-видимому, требуются более четкие доказательства того, что эти упорядоченности представляют плоские 2D кристаллы кремния. Почему на изображениях, полученных в режиме темного поля типа как на рис.5, нет данных нанокристаллов, хотя совершенно очевидно, что в этом режиме ПЭМа увидеть такого рода образования просто обязаны. В автореферате сказано, что плоские нанокристаллы могут достигать размера 70 нм, в то же время в диссертации рассматриваются только нанокристаллы с размером 25 нм. Также не очень понятно, почему, если предположить, что плоский нанокристалл является монокристаллом, на рис.8 приводятся области одного нанокристалла с разной ориентацией, соответственно, [101] и [112] (вставки а и б).
2. На EDX спектре (рис.6b) показан интенсивный пик кислорода, который отнесен к примеси, поскольку кислорода нет в составе лиганда. Однако, если оценивать содержание элементов по интенсивности пиков, что в первом приближении допустимо для линий одной серии, то скорее фтор является примесью, а кислород основным элементом. В работе этот факт не объясняется.
3. На рис.10 (стр.81) помимо упорядоченных областей, отмеченных на изображениях, также четко прослеживается еще одна упорядоченность, занимающая все поле изображения с размерами порядка нанометра. Представляет интерес ее происхождение, связана она с материалом или это некое «типографское» разрешение, связанное с самим рисунком.
4. Общее замечание по экспериментам, выполненным на ПЭМе, состоит в том, что полезно было бы применить такие экспериментальные подходы к использованным объектам, чтобы зафиксировать не только нанокремний, но и органические фрагменты вокруг нанокристаллов, особенно это касается случая с перфторфенильными группами. Такие эксперименты в принципе возможны.

5. В разделе 2.6.4 на рис.74 приведен спектр фотолюминесценции с полосой в районе 800 нм для нк-Si, однако происхождение данной полосы практически не обсуждается, хотя это один из наиболее интересных результатов по фотолюминесценции в работе.

6. В качестве замечания можно отметить также спорное название диссертации, поскольку органические соединения, использованные в диссертации, в контексте данной работы не являются лигандами как это принято в координационной химии.

Сделанные замечания не снижают научной ценности диссертации и не ставят под сомнение полученные результаты. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01. – неорганическая химия – в п.5 “Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы”.

Диссертация В.Н.Захарова проверена системой “Антиплагиат” (<http://www.antiplagiat.ru>). Степень оригинальности работы составляет 98,12 %.

Результаты диссертационной работы Захарова В.Н. являются **достоверными и новыми** и могут использоваться при проведении научных исследований в Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН (Москва), Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН (Новосибирск), Институте тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова (Москва), Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН (Троицк), химическом и физическом факультетах МГУ имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, диссертационная работа Захарова Валерия Николаевича “Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами” представляет собой систематическое исследование и имеет ярко выраженный фундаментальный характер в области неорганической химии, а также направленную практическую значимость в плане разработки двух новых способов получения сферических наночастиц кремния с регулируемым размером в диапазоне 1-12 нм и регулирования облика нанокристаллов.

В работе Захарова В.Н. **решена задача**, имеющая важное значение для неорганической химии: синтез наночастиц элементного кремния с узким регулируемым диапазоном размеров, разработан синтез нанокристаллов кремния (2D квантовые структуры) плоской морфологии, функционализированных перфторфенилом. В работе выявлены особенности влияния лигандного покрытия наночастиц на фотолюминесцентные, катодолюминесцентные свойства и на их нанотоксичность.

Диссертация Захарова В.Н. “Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами” является законченной научно-квалификационной работой и по своей актуальности, научной и практической значимости полностью соответствует п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842., а ее автор, Захаров Валерий Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв составлен д.х.н., в.н.с. лаборатории химии полиядерных координационных соединений ИОНХ РАН Козюхиным Сергеем Александровичем.

Диссертационная работа Захарова В.Н. была заслушана и обсуждена на секции «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» Ученого Совета Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН (протокол № 6 от 19.11.2015, присутствовало 14 человек).

http://www.igic.ras.ru/news/detail.php?nid=237&binn_rubrik_pl_news=173.

Отзыв принят единогласно.

д.х.н., в.н.с. лаборатории химии полиядерных
координационных соединений ИОНХ РАН

Адрес: 119991, ГСП-1, Ленинский пр. 31
Тел.: (495) 952-23-82 Факс: (495) 954-12-79
E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Козюхин С.А.



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

281015 № 12204-1-6215/581

на № _____ от _____

Председателю совета Д 501.001.51
д.х.н., проф. Булычеву Б.М.
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы,
д.1. стр.3, Химический факультет МГУ

Уважаемый Борис Михайлович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Захарова Валерия Николаевича на тему «Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия и представить официальный отзыв.

Приложение: сведения о ведущей организации — 2 л.

Врио Директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН
д.х.н., проф.



/ Иванов В.К. /

Сведения о ведущей организации
 по диссертации Захарова Валерия Николаевича
 «Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами»
 по специальности 02.00.01 — неорганическая химия на соискание ученой
 степени кандидата химических наук

Название	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, Москва, Ленинский проспект, 31 www.igic.ras.ru , info@igic.ras.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Наименование подразделения	Секция “Химическое строение и реакционная способность координационных соединений”, лаборатория химии полиядерных координационных соединений
Публикации по специальности 02.00.01 – “Неорганическая химия” по химическим наукам	
1. Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М., Жабреев В.А., Марголин В.И. Основы нанотехнологии. Учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 1	
2. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / отв. ред. А.Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2014. -456 с.	
3. Губин С.П., Илюшин А.С. Физико-химические проблемы наночастиц, графена и наночастиц углерода. Учебное пособие. – М.: Физический факультет МГУ, 2013. – 192 с.	
4. Смирнов А.С., Васильев А.П., Соколов А.Д. Зарядоперенос в структурах с диэлектрическими слоями. – Новосибирск: НГУ, 2013. – 242 с.	
5. V.N. Krivoruchko, V.Yu. Tarenkov, D.V. Varyukhin, A.I. D'yachenko, O.N. Pashkova, V.A.Ivanov. Unconventional ferromagnetism and transport properties of (In, Mn)Sb dilute magnetic semiconductor // JMMM, V.322, 2010, P. 915-923.	
6. Саныгин В.П., Пашкова О.Н., Филатов А.В., Изотов А.Д. Новый ферромагнитный полупроводник на основе InSb, легированного Mn и Zn // Неорганические материалы. – 2011.- Т.47.- №9. – С. 1029-1032. (Импакт-фактор 0.556)	
7. М.Г. Васильев, А.М. Васильев, А.Д. Изотов, А.А. Шелякин. Создание и	

<p>исследование лазерного диода для удаленного контроля метана // Неорганические материалы. – 2012.- Т. 48. – N3. – С. 305-311. (Импакт-фактор 0.556)</p>
<p>8. В.П. Саныгин, А.А. Филатов, А.Д. Изотов, О.Н. Пашкова. Дислокации в Γ nSb, легированном марганцем // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. - N 10. – С. 1103 – 1109. (Импакт-фактор 0.556)</p>
<p>9. А.Д. Изотов, Ф.И. Маврикиди. Фракталы в технологии материалов // Наука и технологии в промышленности. – 2012. – N 3.</p>
<p>10. Васильев М.Г., Васильев А.М., Изотов А.Д., Филатов Я.Г., Шелякин А.А. Разработка технологии и изучение параметров заращенного лазерного диода с длиной волны излучения 1310 нм, работающего в СВЧ-диапазоне // Неорганические материалы. – 2013. – Т.49. – N 6.- С. 8-16. (Импакт-фактор 0.556)</p>
<p>11. Исследование, технология и использование нанопористых носителей и лекарств в медицине / отв. ред. В.Я Шевченко, О.И.Киселев, В.Н.Соколов. - СПб.: Химиздат, 2015.- 368 с. – ISSN 978-5-93808-255-7.</p>
<p>12. В.А. Кецко, Э.Н.Береснев, М.Г.Комова, М.А.Копьева, А.А.Гераськин, Н.Т. Кузнецов. Порошки $MgAl_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, получаемые сжиганием гелей // Журн. неорган. химии, 2012. - Т. 57. - N6. - с. 864-866. Импакт фактор 0.457</p>
<p>13. М.Н. Смирнова, А.А. Гераськин, А.И. Стогний, О.Л. Голикова, А.В. Беспалов, А.В. Труханов, В.А. Кецко. Кристаллизация плёнок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ на SiC буферными слоями SiO_2 и TiO_2 // Журн. неорган. химии, 2014. – Т. 59.- N7. – с. 993-997. (Импакт фактор 0.457)</p>
<p>14. Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. Оксидные ферромагнитные полупроводники: покрытия и плёнки //Журнал Успехи химии, 2012. – N 5. – с. 458 – 475. (Импакт фактор 2.346)</p>

Верно

Директор Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
д.х.н., проф.

«26» ноября 2015 г.



Иванов В.К.