

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию **Захарова Валерия Николаевича** «Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, химические науки.

В настоящее время потребности развития высоких технологий привели к выдвижению проблем создания новых функциональных наноматериалов. В ряде ведущих лабораторий проводится активная разработка методов получения устойчивых наночастиц кремния и функциональных материалов на их основе для применения в высокотехнологичных областях. Например, новые источники света, твердотельные лазеры, приборы оптоэлектроники и биофотоники, тандемные солнечные панели, спинтроника, оптические фильтры, элементы магнитной памяти, медицинские и биологические области использования. В число актуальных задач современной неорганической химии входит проблема разработки новых методов синтеза наноструктур типа “ядро-оболочка” и новых материалов на основе нанокремния.

Одной из главных целей нанопотоники и оптоэлектроники на основе нанокремния является создание квантовых точек кремния с оптически или электрически управляемыми свойствами фотолюминесценции. Фотолюминесценцию квантовых точек кремния, имеющих размер меньше, чем радиус Бора для свободных экситонов (4.3 нм), связывают с излучательной рекомбинацией носителей заряда, ограниченных размерами ядра наночастицы кремния. Эффект квантового ограничения позволяет изменять длину волны фотолюминесценции в видимом диапазоне при изменении размера квантовой точки.

С учетом того, что физико-химические свойства наночастиц, и, соответственно, область их применения, определяются как морфологией наночастиц, так и свойствами их поверхности, современный уровень решаемых задач диктует новые возрастающие требования к методам получения наночастиц кремния с контролируемыми размерами и свойствами. В тоже время, уже разработанные методы синтеза не всегда позволяют получить материалы с необходимыми свойствами.

Диссертационная работа Захарова В.Н. посвящена разработке новых способов синтеза нанокремния, стабилизированного лигандами различной природы:

азотгетероциклическими карбенами, алкильными, арильными лигандами и их перфторпроизводными. В работе выполнено исследование морфологии наночастиц, фотолюминесцентных свойств нанокремния. Изучено лигандное покрытие поверхности частиц нанокремния и его влияния на перечисленные свойства синтезированного нанокремния. Исходя из вышеизложенного, **актуальность** выбранной тематики не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Захарова В.Н. построена по стандартной схеме и состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (Глава 3), заключения и списка литературы (238 наименований). Диссертационная работа изложена на 181 странице печатного текста и включает 10 таблиц и 93 рисунка.

Во *введении* диссертации отражены актуальность работы, сформулирована ее цель и приведены ее основные характеристики.

В подробном, достаточно полном и ясно изложенном *обзоре литературы* представлены основные методы получения нанокристаллического кремния, включающие основные физические, физико-химические и химические методы синтеза; сделан вывод о том, что существующие до настоящего времени сведения о зависимости свойств нанокристаллического кремния от состава и структуры очень противоречивы. В рамках литературного обзора был выполнен критический анализ научной литературы по тематике работы, что позволило диссертанту чётко определить задачи и разработать стратегию выполненных исследований.

Глава «Экспериментальная часть» посвящена новым методам синтеза нанокремния и методикам функционализации поверхности наночастиц кремния, а также методам характеристики полученных объектов. Для исследования состава, размера, морфологии полученных частиц были применены современные взаимодополняющие методы исследования образцов: просвечивающая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, дифракция электронов на выделенных областях, рентгеновский энергодисперсионный микроанализ и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами, атомно-силовая микроскопия.

Наличие химической связи лигандов с поверхностью нанокремния установлено методами ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Лигандное покрытие поверхности частиц нанокремния изучено методом твёрдотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Влияние лигандов различной природы на фотолюминесцентные свойства нанокремния изучено методами фотолюминесцентной и катодолюминесцентной спектроскопии. В работе также изучалась токсичность наночастиц кремния, функционализированных различными лигандами.

Использование набора указанных выше современных взаимодополняющих экспериментальных методов исследования и анализа наночастиц кремния позволяет сделать вывод о **высоком уровне достоверности** полученных результатов.

Глава “Обсуждение результатов” начинается с анализа результатов исследования реакции восстановления тетрагалогенидов кремния щелочными металлами в присутствии ионной жидкости, позволившим разработать и запатентовать способ получения стабилизированных кластеров кремния (квантовых точек) с узким распределением частиц по размерам в интервале 1-12 нм и обеспечением возможности получения частиц заданного размера.

Автор анализирует запатентованный способ (2-й патент) получения нанокристаллического кремния, который включает взаимодействие тетраэтилортосиликата с восстановителем - боргидридом натрия в присутствии ионной жидкости, содержащей катион диалкилимидозолия, в среде органического растворителя и отделение образовавшихся наночастиц кремния. Существенной особенностью предложенного способа является то, что это хорошо воспроизводимый синтез нанокремния из безгалоидного кремнийсодержащего сырья. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы расположены дискретно, имеют размер кристаллов 4-7 нм и не демонстрируют тенденции к агрегации.

Особый интерес вызывает описание синтеза и свойств плоских нанокристаллов кремния, функционализированных перфторфенилом. Впервые, в результате прямого химического синтеза в “мокрое” варианте получены золи 2D наноструктур кремния (квантовые колодцы), имеющие средний диаметр менее 70 нм при средней толщине 3,3 нм (согласно данным атомно-силовой микроскопии). По мнению автора, образование пластин обусловлено специфическими взаимодействиями лигандов, вследствие чего перфторфенильные лиганды объединяются между собой в слои путём самосборки. Вследствие такой организации, мелкие частицы нанокремния вынуждены агрегироваться

в кристаллические слои, обрамленные перфторфенильными лигандами с двух сторон. Концепция межлигандного взаимодействия подтверждена квантово-химическим расчётом для модельных систем, методом функционала плотности. Подобные структуры открывают возможность создания p-n переходов посредством допирования при использовании методов, принятых в современной микроэлектронной промышленности.

Очень интересны результаты исследования нанокремния, стабилизированного лигандами, выполненного методом цветной катодолюминесценции высокого спектрального разрешения. Обнаружен эффект зависимости интенсивности и спектрального состава катодолюминесценции от дозы облучения электронами с энергией 9-18 кэВ. Обнаружено также, что нанокремний, стабилизированный карбеном, показывает наибольшую устойчивость к воздействию электронного пучка указанной энергии.

В диссертации анализируются результаты систематического исследования поверхности синтезированных частиц нанокремния методом ИК-спектроскопии, дополненной расчётом ИК-спектров модельных соединений.

Впервые методом твердотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  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 в условиях синтеза наночастиц кремния. Получение тонкоструктурных спектров твердотельного ЯМР стало возможным вследствие высокой чистоты синтезированных препаратов. Вышеизложенное демонстрирует **новизну, научную и практическую значимость** диссертации.

Материал диссертации и автореферата хорошо структурирован, изложен логичным и ясным языком, аккуратно оформлен и подробно иллюстрирован.

***По работе можно сделать следующие замечания:***

1. Автором получены уникальные результаты при исследовании поверхности частиц нанокремния методом твердотельного ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ , из которых следует, что

поверхность нанокремния частично окислена. Было бы уместно отразить в работе влияние оксидной пленки на свойства синтезированных наночастиц кремния.

2. Модифицированные лигандами различной природы частицы нанокремния изучены в работе современными физико-химическими методами. Например, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, дифракции электронов на выбранных областях, но в диссертации отсутствует информация об исследовании синтезированных образцов методом комбинационного рассеяния света, весьма информативным при исследовании объектов подобного рода. С чем это связано?

3. Автором получен интересный результат: при реакции в гетерогенной системе “тетраэтилортосиликат - ионная жидкость – натрий”, в отсутствие высокого давления образуются частицы экзотической фазы нанокремния,  $BC_8$  или  $Si(III)$ , размером 2-8 нм. В работе эта фаза была идентифицирована по межплоскостным расстояниям, характерным для  $Si(III)$ . Однако, результаты рентгеноструктурного исследования полученного препарата, подтверждающие полученный результат, в работе не приведены.

Считаю, что диссертационная работа В.Н. Захарова выполнена на высоком экспериментальном уровне и указанные замечания не снижают ее актуальности, научной новизны и практической значимости. В ходе выполнения диссертационной работы **решена задача** получения сферических наночастиц кремния с регулируемым размером в диапазоне 1-12 нм и управляемым габитусом нанокристаллов. В целом, работа В.Н. Захарова заслуживает высокой оценки. Все основные результаты диссертационной работы представлены и апробированы на 7-ми конференциях и в 9-ти статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах списка ВАК, а также изложены в 2-х патентах РФ. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертационной работы. Работа обладает внутренней логикой и содержит новые научные результаты, прошедшие апробацию на конференциях различного уровня.

Диссертационная работа В.Н. Захарова является законченной научно-квалификационной работой, вносящей существенный вклад в неорганическую химию, расширяя знания о способах синтеза частиц нанокремния, а также о влиянии функционализации поверхности наночастиц на их физико-химические свойства.

По своему содержанию, объектам и методам исследования диссертация В.Н. Захарова соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по пунктам 2, 5 и 7.

По критериям актуальности, научной новизны и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа В.Н. Захарова полностью соответствует предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям, изложенным в п.9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденным положением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 года. Автор рецензируемой работы, Захаров Валерий Николаевич, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой аналитической химии  
Московского государственного университета  
тонких химических технологий  
имени М.В.Ломоносова

/А.А.Ищенко /

“09” ноября 2015 года.

Подпись д.х.н., проф. А.А.Ищенко заверяю.  
Ученый секретарь Московского государственного  
университета тонких химических технологий  
имени М.В.Ломоносова



/Ю.А.Ефимова/

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

119571, Москва, проспект Вернадского, д. 86  
e-mail: analyt@mitht.ru; aischenko@yasenevo.ru  
Тел.: 8(495)246-05-55, доб.9-94



**МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ**

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Московский государственный университет  
тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова»**  
(МИТХТ им. М.В. Ломоносова)

ОКПО – 02068737

ОКУД – 0251151 1

06.11.2015г. № 1164-А1-33

Москва

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!

Я, Ищенко Анатолий Александрович, зав. кафедрой аналитической химии, д.х.н., проф. Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова” согласен выступить в качестве официального оппонента по диссертации 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.

Зав. кафедрой аналитической химии, д.х.н., проф.

/Ищенко А.А./

Подпись А. А. Ищенко  
**УДОСТОВЕРЯЮ**  
Ученый секретарь  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова



**Сведения об официальном оппоненте**  
 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

Фамилия, Имя, Отчество	Ищенко Анатолий Александрович
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук 02.00.04 – физическая химия
Ученое звание (по кафедре, по специальности)	Профессор по специальности
Место работы	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119571, Москва, проспект Вернадского, д. 86 <a href="http://www.mitht.ru">http://www.mitht.ru</a> ; <a href="mailto:mitht@mitht.ru">mitht@mitht.ru</a>
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное общеобразовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова”
Должность	Заведующий кафедрой
Публикации по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (4-5 публикаций за последние 5 лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние 3 года:	
1. <i>A.A. Ischenko, G.V. Fetisov, L.A. Aslanov</i> NANOSILICON: PROPERTIES, SYNTHESIS, APPLICATIONS, METHODS OF ANALYSIS AND CONTROL Cambridge, UK. CRC, USA, 2015. ISBN 9781466594227 - CAT# K20667 / Pages: 743.	
2. <i>A.O. Rybaltovskiy, A.A. Ischenko, Y.S. Zavorotny, A.V. Garshev, S.G. Dorofeev, N.N. Kononov, N.V. Minaev, S.A. Minaeva, A.P. Sviridov, P.S. Timashev, I.I. Khodos, V.I. Yusupov, M.A. Lazov, V.Ya. Panchenko, V.N. Bagratashvili.</i> Synthesis of photoluminescent Si/SiO <sub>x</sub> core/shell nanoparticles by thermal disproportionation of SiO: structural and spectral characterization // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 2247-2256.	
3. <i>A.A. Ischenko, S.A. Aseyev.</i> TIME-RESOLVED ELECTRON DIFFRACTION: FOR CHEMISTRY, BIOLOGY AND MATERIAL SCIENCE. San Diego, Elsevier, USA, 2014. 310 P. Imprint: Academic Press/ Print Book ISBN : 9780128001455/ eBook ISBN : 9780128003091/ Pages: 310.	
4. <i>Ischenko A.A.</i> Effect of vibronic interactions on molecular structures determined by gas electron diffraction. Struct. Chem. 2015. V. 26. P. 1197-1227. DOI: 10.1007/s11224-015-0667-8	
5. <i>Ищенко А.А., Асеев С.А., Баграташвили В.Н., Панченко В.Я., Рябов Е.А.</i> СВЕРХБЫСТРАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ // Успехи Физических Наук 2014. Т. 184. С. 681-722.	

Официальный оппонент



А.А.Ищенко

Подпись А.А.Ищенко заверяю:  
 Ученый секретарь  
 МИТХТ имени М.В.Ломоносова



Ю.А.Ефимова

“ 6 ” ноября 2015 г.