



**БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
Ханты-Мансийского автономного округа–Югры  
«Сургутский государственный университет»**

**ОТЗЫВ**

**на автореферат диссертации Захарова Валерия Николаевича "*Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами*", представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - Неорганическая химия**

Поиск дешевых и эффективных способов синтеза нанокремния и является актуальной задачей в свете его возможного использования для производства новых источников света, твердотельных лазеров, приборов оптоэлектроники и биофотоники. Большое значение имеет разработка способов получения наночастиц кремния в диапазоне 1-12 нм, а также исследование взаимосвязи структуры кремниевого ядра с природой защитной оболочки, поскольку такая информация может способствовать пониманию детальных механизмов образования новых квантовых форм нанокремния, обладающих новыми свойствами, которые открывают дополнительные возможности применения нанокремния (далее нк) в практически важных областях (тандемные солнечные панели, спинтроника, оптические клапаны, дешевые оптические фильтры, элементы магнитной памяти). Актуальным также является соответствующий подбор лигандного покрытия поверхности нанокремния, который должен приводить к ликвидации этих центров.

В работе использовано два новых способа синтеза стабилизированного нанокремния и 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. Установлено что крупные заместители у атомов азота дизамещенного имидазолия образуют более мелкие частицы стабилизированного кремния, а более мелкие заместители приводят к укрупнению нанокластеров кремния.

Второй способ получения нк-Si в диапазоне нескольких нанометров является реакция в гомогенной среде, состоящей из тетраэтоксисилана (ТЭС), боргидрида натрия, ионной жидкости 1,3-диметилимидазолий иодида (mmimI) и диглима в качестве растворителя. Особенность реакции в этой системе состоит в том, что ТЭС или mmimI по отдельности не реагируют с боргидридом натрия в диглиме, а взятые вместе взаимодействуют с образованием нанокристаллического кремния.

Приведены методики синтеза и свойства нанокремния, стабилизированного органическими лигандами и также даны методики синтезов нк-Si, которые использовались для исследования поверхности порошка нк-Si в экспериментах по твердотельному ЯМР. В отсутствие подложки получены наноструктуры кремния (квантовые колодцы) с плоской морфологией и геометрическими размерами до 70 нм при средней толщине 3,3 нм. Расчёты методом DFT проведённым для предложенного механизма образования 2D модельных наноструктур не противоречит. Методом ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  предложена интерпретация основных пиков химических сдвигов, обусловленных как функционализирующими поверхность органическими лигандами, так

и продуктами распада молекул растворителя при взаимодействии последних со щелочными металлами.

В работе показано, что интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) большинства синтезированных образцов нанокремния возрастает (~ в 700 раз) при разбавлении дисперсий водой или алифатическими спиртами. Приведены результаты исследования нк-Si методом цветной катодолюминесценции (ЦКЛ) и цветной катодолюминесценции высокого спектрального разрешения (ЦКЛВСП) при облучении образцов электронами с энергией 9-18 кэВ в вакууме ~10<sup>-5</sup> мм. рт. столба.

Несомненным достоинством диссертационной работы является разработка способов получения нанокремния из ТЭС, с использованием различных восстановителей и ионных жидкостей, получение плоских нанокристаллов кремния, которые были всесторонне изучены с использованием методов ПЭМ, ПЭМВР, SAED, EDX, XPS, FTIR, AFM, ФЛ и КЛ спектроскопии, доказавших воспроизводимость фазового состава. В работе приведен объемный теоретический и экспериментальный материал, по синтезу и исследованию нанокремния стабилизированного лигандами.

Научная новизна и практическая значимость не вызывает сомнений. По результатам работы сделано 5 выводов, которые полностью отражают результаты проделанной работы.

По автореферату имеется замечание:

При синтезе в качестве восстановителей в работе использованы либо металлический натрий по первому способу, либо боргидрид натрия по второму способу. Поэтому в структуре нанокремния возможно присутствие микропримесей натрия по первому способу синтеза, либо присутствие бора по второму способу, где возможно образуются соединения, например, B<sub>3</sub>Si или B<sub>6</sub>Si. В работе не приведены данные по анализу нанокремния. Присутствие таких примесей может влиять на свойства.

Однако это замечание не имеет принципиального характера. На основе анализа материалов автореферата следует, что с использованием двух новых способов синтеза 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. Проведены эксперименты по изучению физико-химических свойств образцов, обработке и анализе полученных результатов.

Работа соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а сам автор Захаров В. Н., заслуживает присуждения искомой степени, по специальности 02.00.01- «Неорганическая химия».

Доцент кафедры химии БУ ВО «Сургутский  
государственный университет ХМАО-Югры»  
кандидат химических наук, профессор



Чернов Евгений Борисович

**Подпись Чернова Е.Б. заверяю:**

Ученый секретарь СурГУ, профессор

Н.В. Кузьмина

Адрес: Проспект Ленина, 1. г. Сургут, Россия, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра (Тюменская область), 628412, Тел. (3462) 76 30 91, факс (3462) 76 29 29, E-mail: evgenii\_chernov@mail.ru

Научная специальность по кандидатской диссертации 02.00.01 – неорганическая химия, имею ученое звание доцента по кафедре неорганической химии.

16.11.2015