

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ивановский государственный химико-
технологический университет»
(ФГБОУ ВО "ИГХТУ")

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по науке и инновациям
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»,

д.х.н., доцент

Гущин Андрей Андреевич



«do » октября 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Ивановский государственный химико-
технологический университет» на диссертационную работу

Борулевой Екатерины Алексеевны на тему: «Пленки оксида цинка,
допированные ионами лантаноидов и углеродными наноструктурами:
оптические свойства и взаимодействие с биомакромолекулами»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования

В настоящее время устойчивый интерес вызывает исследование материалов с перспективными фотохимическими и фотофизическими свойствами, поскольку, например, флуоресцентные системы активно применяются для систем преобразования информации и экспериментальных методов изучения в биологии, физиологии, фармакологии и науках об окружающей среде. В этой связи разработка методов направленного получения новых материалов с заданной структурой и регулируемыми свойствами, в том числе и тонких пленок, открывает широкие перспективы создания высокочувствительных сенсорных систем. В этой связи пленки на основе оксида цинка, которые могут быть допированы различными ионами

металлов или биомолекулами, имеют существенный потенциал для практического применения в сенсорике. Однако, вопрос тонкого регулирования параметров пленок оксида цинка, таких как ультрафиолетовая люминесценция, пропускание и ширина запрещенной зоны остается к настоящему времени решенным не до конца. Между тем, использование пленочных систем в биосенсорике, газосенсорике или фотовольтаике требует четкого понимания взаимосвязи между структурой многокомпонентных пленок, например, на основе оксида цинка, и оптических характеристик как в исходном состоянии, так и под влиянием окружающих пленку молекул. Поэтому диссертационная работа Боруевой Екатерины Алексеевны, которая ставит своей целью получение многокомпонентных пленок и определение целого ряда их параметров, является **актуальной, имеет научную новизну и практическую значимость**, соответствующие уровню кандидатской диссертации.

Научная новизна исследований, полученных результатов и выводов

К основным достижениям, определяющим научную новизну работы, относятся результаты, связанные с получением многокомпонентных допированных пленок на основе $ZnO:SiO_2:X$, где X – вводимый ион РЗЭ или детонационные наноалмазы, а также выявленные особенности спектрально-люминесцентных характеристик данных пленок. Кроме того, автором впервые определены структурное и оптические характеристики пленок на основе $ZnO:SiO_2:X$, а также показано влияние вводимых биомолекул на люминесценцию данных пленок.

Практическая значимость работы

Практическая значимость диссертационной работы Боруевой Е.А. состоит в выявление закономерностей люминесценции пленок $ZnO:SiO_2:X$, где X – вводимый ион РЗЭ или детонационные наноалмазы в индивидуальном состоянии и при взаимодействии с биомолекулами, что принципиально важно при создании фотосенсорных систем, в том числе и для биологических приложений. Кроме того, определенные в работе изменения параметров пропускания в УФ- и видимой областях спектра, а также повышение прозрачности пленок оксида цинка при введении в их состав трехзарядных ионов лантанидов вносят определенный вклад в практические возможности создания новых композитных материалов для целей электроники.

Соответствие работы паспорту научной специальности

Научные положения диссертации соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в соответствии с формуляром

специальности в направлениях исследований по следующим пунктам: п. 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик и п. 12 Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, планировании и проведении научных экспериментов, в обработке и интерпретации результатов, формировании выводов по работе, а также в подготовке научных публикаций по теме исследования.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

По итогам материалов диссертационной работы можно констатировать, что методы исследования выбраны корректно в соответствии с поставленным задачами. Экспериментальные исследования выполнены с применением современных методов анализа, что соответствует требованиям к экспериментальным исследованиям и свидетельствует об их достаточном научном уровне. Выводы по работе сделаны на основании полученных данных и являются обоснованными.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа Борулевой Екатерины Алексеевны характеризуется целостностью и направленностью исследований на решение поставленных задач. Работа имеет традиционную структуру и четкое распределение по главам и разделам.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы (201 наименование). Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков, 1 таблицу. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

В введении обоснована актуальность темы исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цель, основные задачи работы и выносимые на защиту положения, перечислены методы исследования, сведения о личном участии автора работы, апробации и публикациях по полученным результатам исследования.

В главе 1. Обзор литературы подробно описаны основные тенденции создания полупроводниковых материалов и их свойства, определено место оксида цинка и его роль при создании новых типов материалов. Представлены различные подходы для допирования пленок на основе оксида цинка ионами редкоземельных элементов. Детальное внимание уделено

изменению физико-химических свойств, прежде всего спектральных и оптических для пленок на основе оксида цинка под действием допантов различной природы. Рассмотрены различные аспекты получения тонких пленок, в том числе и на основе оксида цинка. Отдельная часть обзора литературы посвящена вопросам исследования оптических и структурных характеристик полупроводников, в том числе и пленочных полупроводниковых материалов. Положительным моментом диссертации стало наличие в обзоре литературы небольшого заключения, которое является квинтэссенцией всего раздела и обоснованием поставленных в диссертационной работе цели и задач.

В главе 2. Материалы и методы. Описаны методики приготовления тонких пленок оксида цинка методом золь-гель синтеза. Представлено описание условий и аппаратуры для проведения оптических, структурных и морфологических исследований для полученных пленочных материалов. Приведены параметры условий проведения эксперимента и обработки получаемых данных, в том числе и расчета погрешностей измерений.

Глава 3 диссертации посвящена обсуждению результатов золь-гель синтеза и физико-химического исследования пленочных материалов на основе $ZnO:SiO_2$ допированных трехзарядными ионами редкоземельных элементов, а именно, лантана, гадолиния, тербия. Обсуждаются особенности морфологии получаемых пленок в зависимости от природы дипиращего иона, а также взаимосвязь между содержанием допанта в образце и фотолюминесцентными свойствами материала, параметром E_g . Кроме того, показана роль малых концентраций (порядка 10^{-10} г/л) ДНК на ультрафиолетовую люминесценцию пленок и на собственную люминесценцию в видимом диапазоне для катиона РЗЭ в составе пленочного материала. Заключительные разделы данной главы посвящены исследованиям роли добавок сывороточного альбумина человека на флуоресцентные свойства пленок, полученных в работе.

В главе 4 автором рассмотрены вопросы допирования пленок оксида цинка детонационными наноалмазами и влияние биомакромолекул на структуру получаемых материалов и их спектральные характеристики. В данном разделе обсуждается воздействие ДНК на фотолюминесценцию пленок оксида цинка, допированных детонационными наноалмазами. Автором показана возможность использования обнаруженных эффектов для разработки чувствительных элементов сенсорных систем и оптоэлектронных устройств. Также в данной главе обсуждается возможность разработки биосенсорных систем на основе полученных пленочных материалов за счет взаимодействия их с макрогетероциклическими соединениями и белками на

примере тетрафенилпоффирина и миоглобина. В заключение настоящей главы автором предлагаются направления практического внедрения полученных результатов, прежде всего для создания светочувствительных элементов биосенсоров, а также в оптоэлектронике и фотовольтаике

В выводах по работе обобщены основные результаты диссертационной работы, которые соответствуют поставленным цели и задачам исследования. Выводы следуют из полученных данных, являются обоснованными и логичными.

Структура диссертационной работы классическая и соответствует логике исследования. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК.

В автореферате и публикациях достаточно полно отражено основное содержание диссертационной работы.

Несмотря на общее положительное впечатление о работе, имеются некоторые замечания и вопросы, которые не носят принципиального характера:

1) Обзор литературы в целом отражает существующее состояние исследований в области рассматриваемой научной тематики, вместе с тем автор излишне увлекается приведением общей информации, которая носит в некоторых случаях учебный характер. В обзоре практически не уделено внимание известным к настоящему времени работам, описывающим влияние макромолекул на свойства допируемых оксидов.

2) В диссертации имеется незначительное число опечаток и неудачных выражений, например «...токсический эффект.» стр. 6; «...возгорание ультрафиолетовой люминесценции...» стр.10, лучше вести речь о величинах квантовых выходов; тезис о ширине запрещенной зоны в металле стр. 13; «Биосенсоры являются простым и дешевым оборудованием...» стр. 28, «... связанный с нейтральным донором экситон образуется, когда он связан с нейтральным донором...» стр. 37; «...показали значимый эффект...» стр. 52; «... значения маломасштабного оптического поглощения...» стр. 85 и др.

3) В работе при сравнении флуоресцентных параметров пленок автором используются соответствующие интенсивности флуоресценции, однако, более фундаментальным было бы сравнение относительных квантовых выходов флуоресценции, хотя очевидно, что здесь возникает достаточно сложный вопрос определения коэффициентов преломления материалов. В этой связи возникает вопрос, насколько универсальными могут быть приводимые в диссертации сравнения в случае изменения соотношения компонентов в составе пленок?

4) На стр. 77 автор утверждает, что нанесение ДНК на поверхность оксида цинка приводит к тушению флуоресценции, однако, при этом ее интенсивность максимальная для приводимого диапазона концентраций допанта. Чем обусловлен данный эффект?

5) На стр. 90 автором обсуждается флуоресценция полученных пленок, которая связывается с образованием комплексов оксида цинка с детонационными наноалмазами. Что здесь имеется ввиду? Если речь идет о координационном соединении, каким образом оно образовано и есть ли доказательства этого факта? За счет чего возбуждается его флуоресценция?

6) В разделе 4.1.1 обсуждается влияние тетрафенилпорфирина на оптические характеристики полученных в работе пленок. Вместе с тем, судя по данным рисунка 45 (б) собственная (как правило, высокоинтенсивная) флуоресценция макроциклического соединения не наблюдается. Чем это обусловлено?

Перечисленные замечания и заданные вопросы не снижают научной новизны и практической значимости, а также общего высокого качества диссертационной работы.

Полученные в диссертационной работе Е.А. Борулевой результаты и закономерности можно рекомендовать для ознакомления и применения высшим учебным заведениям: МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИГХТУ; учреждениям РАН: Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт биохимии им. А.Н. Баха, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Институт химии раствором им. Г.А. Крестова РАН.

Заключение

Диссертационная работа Борулевой Екатерины Алексеевны «Пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов и углероднымиnanoструктурами: оптические свойства и взаимодействие с биомакромолекулами» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой автором решена актуальная научная задача, связанная с развитием химии многокомпонентных пленок на основе оксида цинка и установлением влияния биомакромолекул на структурные и оптические характеристики таких пленок.

По научной новизне, актуальности, уровню и объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого

постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор Борулева Екатерина Алексеевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация Борулевой Е.А. и отзыв ведущей организации рассмотрены и обсуждены на совместном заседании кафедры неорганической химии и кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» 19 октября 2022 года, протокол №4.

Отзыв составили:

заведующий кафедрой неорганической химии,
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 –
неорганическая химия), доцент
Вашурин Артур Сергеевич

заведующий кафедрой физической и коллоидной химии,
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), доцент
Шлыков Сергей Александрович

153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7

Тел.: +7 (4932) 32-92-41

E-mail: rector@isuct.ru

веб-сайт: www.isuct.ru

