

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Борулевой Екатерины Алексеевны «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 диссертации. Диссертационная работа Е.А. Борулевой посвящена исследованию оптических и структурных свойств тонких пленок оксида цинка $ZnO:SiO_2$, допированных ионами гадолиния, лантана, тербия и детонационными наноалмазами (ДНА) при взаимодействии с дезоксирибонуклеиновой кислотой (ДНК) и сывороточным альбумином человека (САЧ). Интерес к изменению такого рода характеристик продиктован тем, что на этой основе можно создавать бионанокомпозитные системы, где свойства наноструктур чувствительны к образованию комплексов с биологическими соединениями, что важно для научных и биомедицинских приложений. Между тем, разнообразие наноструктур и различные методики получения микрообъектов пока не дают возможности сформировать общие закономерности взаимодействия наноструктур друг с другом и с биомакромолекулами. В последнее время повышенное внимание привлекают наноструктуры и тонкие пленки на основе оксида цинка. Оксид цинка является уникальным широкозонным полупроводником, обладающим антибактериальными свойствами и биосовместимостью. Следовательно, измененные оптические характеристики при взаимодействии наноструктур оксида цинка с биомакромолекулами, существенно повышающие эффективность люминесценции, представляют значительный интерес в областях биосенсорики и различных фотосистемах. В то же время, оптические и структурные свойства пленок оксида цинка с различными допантами и их

взаимодействие с биомакромолекулами не изучены. Отсутствуют исследования взаимодействия тонких пленок оксида цинка $ZnO:SiO_2$, допированных ионами лантаноидов и наноалмазами, с ДНК.

В связи с этим цель и задачи, поставленные в диссертационной работе Борулевой Е.А. и направленные на изучение оптических и структурных свойств синтезированных тонких пленок оксида цинка $ZnO:SiO_2$ с допантами, взаимодействие их поверхности с ДНК и САЧ, являются актуальными и вытекающими из развития данной предметной области.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, перечня сокращений и списка цитируемой литературы из 201 наименований. Диссертация изложена на 124 страницах и включает 1 таблицу и 46 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы работы, выбор объектов исследования, сформулированы основная цель и задачи работы, обозначена научная новизна, практическая и теоретическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе – обзоре литературы, проведен подробный анализ большого количества публикаций, касающихся оптических, физико-химических, структурных свойств нанообъектов и материалов на основе оксида цинка. Показаны факты сильного влияния структуры энергетической зоны и структуры решетки на оптические свойства материала. Отдельное внимание уделено допированию редкоземельными элементами (РЗЭ) различных твердотельных матриц, что приводит к увеличению эффективности люминесценции таких материалов. На основе анализа литературы сформулированы основные задачи и направления исследования, обоснован выбор изучаемых объектов и подходы, применяемые для достижения поставленных целей.

Во второй главе представлена информация об исследуемых материалах, их синтезе, приводится описание методик, аппаратуры и технологий

проведения экспериментальных исследований оптических и структурных характеристик тонких пленок наноразмерного оксида цинка. При этом поглощение, излучение и прозрачность являются основными оптическими параметрами изучаемых образцов.

В третьей главе рассмотрены результаты морфологических исследований пленок методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Данные методы предоставили дополнительную информацию о структуре и морфологии пленки ZnO:SiO₂ с ионами лантаноидов и ДНК. Получены оптические характеристики исследуемых тонких пленок. Исследование их запрещенной зоны, интенсивности ультрафиолетовой люминесценции (УФЛ) и прозрачности методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии показало, что додирование пленок ZnO:SiO₂ ионами гадолиния, лантана и тербия приводит к сенсибилизации пленки, к увеличению ширины запрещенной зоны и существенному улучшению прозрачности (до 50%). Проведены исследования, в которых выявлено, что ДНК не влияет на оптические характеристики пленок оксида цинка, додированных ионами лантаноидов. Было продемонстрировано влияние САЧ на оптические свойства пленок ZnO:SiO₂ с ДНК. Показано, что добавление белка альбумина к пленкам оксида цинка не приводит к изменению интенсивности УФЛ. Однако, при введении в данные пленки ДНК альбумина увеличивает интенсивность ультрафиолетовой люминесценции почти в два раза. Выявлено, что при концентрациях тербия 3 и 5% масс. действие белка приводит к увеличению интенсивности УФЛ пленки почти вдвое.

В четвертой главе обсуждаются морфологические и оптические свойства пленок ZnO:SiO₂, додированных детонационными наноалмазами и взаимодействие их с ДНК. Так, ширина запрещенной зоны ZnO:SiO₂ при додировании наноалмазами уменьшается, интенсивность УФЛ увеличивается, а максимальная ее интенсивность наблюдается при концентрации ДНА, равной

2% масс. Прозрачность пленок при допировании ДНК увеличилась на 30-50%, что важно для оптических приложений. Также было исследовано влияние ДНК на пленки ZnO:SiO₂, допированные ДНК. С помощью атомно-силовой микроскопии выявлено, что взаимодействие ДНК с агрегатами ДНК приводит к модификации поверхности, а интенсивность люминесценции в УФ-области при малых концентрациях ДНК увеличивается. Отмечается, что пленки ZnO:SiO₂, допированные ДНК, представляют интерес для разработки оптоэлектронных устройств из-за возможности уменьшения величины оптической запрещенной зоны.

В **Заключении** автор суммирует основные результаты выполненной работы, наиболее значимыми из которых являются установленные общие закономерности изменения оптических и структурных характеристик пленок ZnO:SiO₂ при допировании лантаноидами и наноалмазами.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Борулевой Е.А. заключается в том, что:

- синтезированы и исследованы тонкие пленки ZnO:SiO₂, допированные ионами тербия, лантана, гадолиния и наноалмазами;
- показано, что допирование тонких пленок ZnO:SiO₂ ионами лантаноидов приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, тогда как допирование наноалмазами – к ее уменьшению;
- допирование тонких пленок ZnO:SiO₂ ионами лантаноидов приводит к увеличению интенсивности УФЛ; в зависимости от природы лантаноида и его концентрации эффект может достигать десятикратной величины;
- доказано, что наличие ионов лантаноидов и ДНК в пленках оксида цинка увеличивает их прозрачность в УФ-диапазоне на 30-50 %;
- установлено, что ДНК незначительно влияет на свойства пленок ZnO:SiO₂, допированных ионами лантаноидов, и может использоваться в качестве матрицы для регистрации альбумина в концентрации до 10⁻¹² М;
- показано, что добавление в пленки ZnO:SiO₂ детонационных

наноалмазов до 2% масс. приводит к увеличению интенсивности УФЛ пленок;

- установлено, что пленки ZnO:SiO₂:ДНА позволяют регистрировать ДНК в концентрации до 10⁻¹² г/л.

Тонкие пленки оксида цинка с допантами отличаются высокой прозрачностью, интенсивностью УФЛ и позволяют регулировать основное свойство полупроводников, а именно, ширину запрещенной зоны. Полученные системы могут успешно использоваться в оптоэлектронных приборах, являясь чувствительными элементами биосенсоров.

Достоверность полученных результатов. Достоверность и надежность результатов диссертационного исследования Борулевой Е.А. обеспечена применением современных апробированных физико-химических и аналитических методов исследования, высокоточной компьютеризированной аппаратурой, обеспечивающей статистическую обработку результатов, сопоставлением результатов с данными других исследований, апробацией на всероссийских и международных конференциях и публикациями в высокорейтинговых научных журналах.

Вместе с тем следует сделать несколько замечаний по содержанию и оформлению диссертации:

1. Недостаточно полно изложено описание использованного математического аппарата статистической обработки результатов экспериментов.

2. Некоторые полученные интересные результаты изложены в тексте слишком конспективно, например, вывод о проявлении эффекта Бурштейна-Мосса.

3. Отличаются ли свойства полученных материалов на поверхности и в слое?

4. Чем можно объяснить тот факт, что величина коэффициента пропускания обратно пропорциональна количеству допанта?

5. Работа содержит отдельные опечатки, орфографические и

пунктуационные ошибки (например, на стр. 12 – «Открытие р-п-перехода в проводниках...», С. 49 – искажение формул статобработки, С. 84, 98 и др.).

6. Не для всех литературных источников приведены полные данные, например, для [6, 73, 92].

7. Пояснения к некоторым рисункам недостаточно информативны (например, рис. 25 и 37).

Приведенные замечания не являются принципиальными и не снижают ценности полученных результатов.

Заключение

Диссертационная работа Борулевой Екатерины Алексеевны «Пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов и углеродными наноструктурами: оптические свойства и взаимодействие с биомакромолекулами» является законченным научно-квалификационным исследование, в котором содержится решение задачи по разработке методики синтеза тонких пленок оксида цинка, допированных ионами гадолиния, лантана, тербия и детонационными наноалмазами, и исследованию влияния допиравших компонентов и биомакромолекул на свойства синтезированных пленок. Цели, поставленные в работе, достигнуты. Текст диссертации имеет внутреннее единство, написан понятным технически грамотным языком и оформлен в соответствии с правилами ВАК. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Борулевой Екатерины Алексеевны соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (п. 7, 10) и полностью отвечает всем требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 с изменениями Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. №335, в ред. Постановления Правительства РФ от 01 октября 2018 г. №1168, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой

степени кандидата наук, а ее автор – Борулева Екатерина Алексеевна – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)
профессор кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина
Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский
технологический университет»

28 октября 2022 г.

Сергей Пестов

Сергей Михайлович Пестов

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 78, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», кафедра физической химии имени Я.К. Сыркина.

Телефон: +7 (495) 246-05-55 доб. 730

Адрес электронной почты: pestovsm@yandex.ru

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова; кафедра физической химии имени Я.К. Сыркина.

