

*На правах рукописи*



**Борулева Екатерина Алексеевна**

**ПЛЕНКИ ОКСИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ  
ЛАНТАНОИДОВ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ:  
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С  
БИОМАКРОМОЛЕКУЛАМИ**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

**Научный руководитель:** **Лобанов Антон Валерьевич**  
доктор химических наук

**Официальные оппоненты:** **Пестов Сергей Михайлович**  
доктор химических наук, 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»

**Лобова Наталья Анатольевна**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории сенсорики Центра фотохимии РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"

Защита состоится « \_\_\_\_ » ноября 2022 г. в \_\_\_\_ часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.038.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу: 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 38 и на сайте: [http://biochemphysics.ru/assets/uploads/Диссертация\\_Борулева\\_OrubeHQ.pdf](http://biochemphysics.ru/assets/uploads/Диссертация_Борулева_OrubeHQ.pdf)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета  
24.1.038.01, кандидат химических наук



**Л.И. Мазалецкая**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время уделяется значительное внимание изучению оптических, физико-химических, структурных свойств нанобъектов и материалов, их содержащих. Такие гибридные структуры, по сравнению с более масштабными материалами, позволяют создавать бионаноккомпозитные системы, где свойства наноструктур изменены за счет образования комплексов с биологическими соединениями. В качестве объектов исследований выступают отдельные наноструктуры, их агрегаты и комплексы, химически синтезированные ансамбли наноструктур различной природы, тонкие пленки и пленки с поверхностью, структурированной на наноуровне, находящие применение в научных и биомедицинских приложениях.

Однако разнообразие наноструктур и различные методики получения микрообъектов пока не дают возможности сформировать общие закономерности взаимодействия наноструктур друг с другом и с другими объектами, например, с биоорганическими соединениями или биомакромолекулами.

В последние годы особенно активно исследуются наноразмерные объекты и тонкие пленки на основе оксида цинка. Значительный интерес представляет взаимодействие наночастиц оксида цинка с биомакромолекулами, а также изменение оптических характеристик оксида цинка (ZnO), которые при этом происходят. Исследования показывают перспективность применения пленок оксида цинка в биомедицине, в областях биосенсорики и технических приложениях.

Вместе с тем, оптические характеристики (ультрафиолетовая люминесценция (УФЛ), пропускание, ширина запрещенной зоны) пленок оксида цинка, содержащих различные допанты, такие как редкоземельные элементы (РЗЭ), и взаимодействие с их поверхностью биомакромолекул и нанодIAMAZOV не изучены, что определяет актуальность темы исследования. В

обзоре V. N. Kalpana and V. Devi Rajeswari рассматриваются различные методы зеленого синтеза (синтез с использованием экстрактов растений) наночастиц ZnO, для их использования в промышленных и биомедицинских приложениях, и рассмотрен токсический эффект. Было показано, что наночастицы оксида цинка имеют свойства ультрафиолетового фильтра и фотохимическую, противогрибковую, высокую каталитическую и антимикробную активность. Что касается токсичности, наночастицы ZnO могут действовать как эффективный заменитель антибиотиков. Однако исследования оптических свойств, которые дают ценную информацию о наночастицах оксида цинка, проведены не были.

В недавних статьях Andres Galdámez-Martinez, Guillermo Santana, Frank Güell была приведена информация об одномерных наноструктурах оксида цинка (нанопроволоках и наностержнях). Они являются привлекательными материалами для таких приложений, как газовые сенсоры, биосенсоры, солнечные элементы и фотокатализаторы. Это связано с относительно простым процессом производства таких наноструктур, их превосходными свойствами, наличием процессов переноса носителей заряда и высоким качеством кристаллизации. Были исследованы люминесцентные свойства одиночных и коллективных нанопроволок и наностержней ZnO. Получали их двумя методами выращивания: «пар-жидкость-твёрдое тело» и гидротермальным. Однако метод золь-гель синтеза является более дешёвым и позволяет получать оксид цинка в больших объёмах при низких температурах, тогда как рост наностержней – более длительный процесс по сравнению с получением тонких плёнок наночастиц оксида цинка.

На основании вышеизложенного диссертационное исследование касается решения актуальных теоретических и практических задач, направленных на улучшение оптических характеристик полупроводников на основе допированного оксида цинка.

**Цель работы** заключалась в получении многокомпонентных пленок на основе оксида цинка и определении их структурных и оптических характеристик в исходном состоянии и под влиянием биомакромолекул.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **основные задачи исследования.**

1. Получение многокомпонентных пленок на основе оксида цинка  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{X}$ ;  $\text{X} = \text{Ln}^{3+}$ , наноалмазы.
2. Установление влияния различных лантаноидов ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) на спектрально-люминесцентные характеристики пленок оксида цинка.
3. Определение структурных и оптических характеристик пленок оксида цинка, допированных алмазными наночастицами.
4. Выявление влияния биомолекул на люминесценцию пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{X}$ .
5. Обоснование предложений практического применения новых тонких пленок на основе  $\text{ZnO}$  в качестве фотопреобразующих устройств.

**Научная новизна работы:**

1. Получены и исследованы тонкие пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , допированные ионами тербия, лантана и гадолиния с массовым содержанием от 0.1 до 5% масс. в случае лантана и тербия, и от 0.4 до 0.9% масс. в случае гадолиния.
2. Установлено, что допирование тонких пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  лантаном приводит к увеличению интенсивности УФЛ в 4.7-6.1 раза; гадолинием – в 2.9-3.4 раза; тербием – в 8.4-9.6 раза. Доказано, что наличие ионов лантаноидов в пленках оксида цинка увеличивает прозрачность в УФ-диапазоне на 30-50%, это позволяет их использовать в оптических приборах. Показано, что при допировании пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  ионами лантаноидов ширина запрещенной зоны увеличивается на 0.20-0.48 эВ за счет увеличения концентрации электронов, заполняющих зону проводимости.

3. Рассмотрено влияние ДНК на пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Ln}^{3+}$ , оно является незначительным, следовательно, ДНК может использоваться в качестве инертной матрицы. Установлено, что разработанные системы позволяют регистрировать малые концентрации белка (сывороточного альбумина человека) вплоть до  $10^{-12}$  М.

4. Доказано, что добавление в пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  детонационных наноалмазов ДНА ( $d = (10 \pm 2)$  нм) приводит к увеличению пропускания на 4-20%, уменьшению ширины запрещенной зоны на 0.05 эВ и увеличению интенсивности УФЛ пленок. Наибольшее изменение наблюдается при концентрации ДНА 2% масс.

5. Установлено, что взаимодействие ДНК с поверхностью пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{ДНА}$  приводит к модификации поверхности с увеличением интенсивности люминесценции в 1.7 раз. Такие системы позволяют регистрировать ДНК в концентрации до  $10^{-12}$  г/л.

**Теоретическая и практическая значимость исследования.** Выявлены закономерности изменения люминесцентных характеристик пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  при допировании различными компонентами и взаимодействии с биомакромолекулами. Обнаружены новые наноразмерные структуры на основе тонких пленок оксида цинка с допантами при адсорбции ДНК методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Установлено изменение коэффициента пропускания в УФ- и видимой областях, а также увеличение прозрачности при легировании пленок оксида цинка ионами лантаноидов, что позволяет создавать новые композитные материалы для оптических приборов. Впервые исследованы многокомпонентные системы, в которых ДНК используется в качестве матрицы при взаимодействии с тонкими пленками оксида цинка. Модификация раствором ДНК пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , допированных РЗЭ, позволяет регистрировать малые концентрации альбумина, что представляет интерес для биосенсорного анализа, например, для регистрации и мониторинга белков. Взаимодействие ДНК с поверхностью пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{ДНА}$  приводит к модификации поверхности с увеличением

интенсивности флуоресценции, что может быть использовано для создания чувствительных элементов биосенсоров.

**Методология и методы исследования.** Композитные материалы на основе оксида цинка с допантами (лантаноидами и детонационными наноалмазами) и биомакромолекулами получали химическими методами золь-гель синтеза и спин-коатинга. Основная часть работы посвящена изучению оптических свойств композитных материалов на основе оксида цинка с допантами для чего использовались методы электронной абсорбционной спектроскопии и спектрофлуориметрии. Наноразмерную структуру тонких пленок подтверждали методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопией. Взаимодействие биомакромолекул с поверхностью пленок регистрировали также с помощью флуоресцентной спектроскопии и атомно-силовой и сканирующей микроскопии.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Методика получения тонких пленок оксида цинка с допантами  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Ln}^{3+}$ , наноалмазы).
2. Изменение ширины запрещенной зоны пленок оксида цинка под действием допантов.
3. Сенсбилизация ультрафиолетовой люминесценции  $\text{ZnO}$  в композитных пленках, вызванная допированием ионами лантаноидов.
4. Тушение и возгорание ультрафиолетовой люминесценции  $\text{ZnO}$  в композитных пленках  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{X}$  под действием ДНК и глобулярных белков.

**Достоверность полученных результатов и выводов** обеспечена применением современных апробированных физических методов измерений; 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.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных научных конференциях:

Современные проблемы физики и технологий, МИФИ (Москва, 2018 г.); 18<sup>th</sup> International Conference on Laser Optics ICLO (Санкт-Петербург, 2018 г.); VII Всероссийском конгрессе с международным участием «Фотодинамическая терапия и фотодиагностика» (Москва, 2018 г.); 3rd International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO (Сочи, 2018 г.); 11-th Chemistry Conference (Пловдив, 2018 г.); Современные проблемы физики и технологий, МИФИ (Москва, 2019 г.); VI Съезде биофизиков России (Сочи, 2019 г.); International symposium fundamentals of laser assisted micro-&nanotechnologies (Санкт-Петербург, 2019 г.); БФФХ-2020: материалы XV международной научной конференции (Севастополь, 2020 г.); VII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2021 г.); 64-ой Всероссийской научной конференции МФТИ (Москва, 2021 г.).

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал непосредственное участие в разработке методик, постановке, подготовке и проведении экспериментов, описанных в диссертационной работе. Новые композитные материалы и их оптические и структурные характеристики впервые получены совместно с соавторами опубликованных работ. Также автор участвовал в постановке и проведении задач исследований, определении методов их решения, обработке экспериментальных данных, анализе полученных результатов и их публикации.

Разделы 4.1, 4.2 диссертации выполнены в рамках проекта UMNIK-19 15262GU/2020.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисов в сборниках трудов конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 201 наименование. Общий объем работы составляет 124 страницы, включая 1 таблицу и 46 рисунков.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы, изложены положения, выносимые на защиту, аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены структура диссертации и сведения об апробации работы, отражен личный вклад автора.

**В главе 1** представлен обзор литературы, описывающий современное состояние мировых исследований по изучению свойств тонких пленок оксида цинка (ZnO), легированных различными допантами.

В настоящее время уделяется значительное внимание изучению оптических, физико-химических, структурных свойств нанобъектов и материалов, их содержащих. В качестве объектов исследования выступают отдельные наноструктуры, их агрегаты и комплексы, химически синтезированные ансамбли наноструктур различной природы, тонкие пленки наноструктур и пленки с поверхностью, структурированной на наноуровне.

В последние годы особенно активно исследуются материалы на основе оксида цинка: микро- и наноструктуры, тонкие пленки. Значительный интерес для создания чувствительных элементов представляет исследование взаимодействия наноструктур оксида цинка с биомакромолекулами, а также изменения оптических характеристик ZnO, которые при этом происходят.

В ходе проведенных исследований показано, что на оптические свойства материала сильно влияют структура энергетической зоны и структура решетки. Поэтому, знание электронной зонной структуры данного кристаллического полупроводника очень важно для понимания оптических свойств.

Допирование ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных твердотельных матрицах привлекает все большее внимание исследователей в последние десятилетия, поскольку это может удовлетворить потребность в высокоэффективных флуоресцентных материалах, необходимых для многих важных приложений, таких как фотонные устройства и устройства нового поколения электроники. В качестве перспективных оптических примесей

обычно выбирают РЗЭ из-за их характерных оптических свойств.

Тонкие пленки ZnO активно используются для изучения, моделирования биохимических процессов, моделирования процессов ранних этапов эволюции биосферы, а также в качестве чувствительных поверхностей биосенсорных элементов чему способствует их химическая стабильность, биологическая совместимость, возможность эффективного электронного транспорта при взаимодействии с биоорганическими соединениями.

Анализ литературных данных показал, что взаимодействие оксида цинка, допированного РЗЭ с ДНК и детонационными наноалмазами не исследовано. Между тем, данный вопрос является одним из основных при решении задач по созданию чувствительных элементов биосенсоров и потому представляет важное практическое значение.

На основании вышеизложенного поставлена цель исследования и определены научные задачи.

**В главе 2** приводится описание методик проведения экспериментального исследования оптических и структурных характеристик тонких пленок наноразмерного оксида цинка.

Пленки ZnO:SiO<sub>2</sub>, а также пленки ZnO:SiO<sub>2</sub>, допированные гадолинием, тербием и лантаном получали методом золь-гель синтеза, основанном на процессе формирования золя с помощью кислотного гидролиза тетраэтилортосиликата и последующим процессом поликонденсации. Кроме того в качестве допанта использовали детонационные наноалмазы ( $d = (10 \pm 2)$  нм), представленные ADAMAS NANO (США).

Модификацию пленок биомакромолекулами осуществляли методом спин-коатинга. Данный метод подразумевает процесс накапывания раствора ДНК и биомакромолекул в объеме 20 мкл на вращающуюся подложку центрифуги, на которой расположены пленки ZnO:SiO<sub>2</sub> с допантами.

ДНК тимуса теленка и сывороточный альбумин человека (САЧ) использовали в виде суспензий, которые обрабатывали ультразвуком в установке Branson 1510 на частоте 42 кГц в течение 40 мин в 0.1 М растворе

NaCl. Были получены растворы ДНК с концентрацией в диапазоне от  $10^{-8}$  до  $10^{-12}$  г/л и САЧ в диапазоне от  $10^{-8}$  до  $10^{-12}$  М (от  $\sim 10^{-5}$  до  $10^{-9}$  г/л).

Измерение фотолюминесценции образцов, для получения спектров флуоресценции, проводили с использованием спектрофлуориметра RF-5301pc фирмы Shimadzu (Япония), а спектры пропускания получали с помощью спектрофотометра RF-5300pc фирмы Shimadzu (Япония).

В данной работе образцы возбуждали светом с длиной волны  $\lambda_{ex} = 260, 280, 330$  нм. Для обработки полученных данных использовали программу Origin 6.0: для расчета максимума полосы флуоресценции использовали спектр, обработанный методом сглаживания кривых Adjacent Averaging; интегральную интенсивность флуоресценции рассчитывали как площадь под кривой зависимости интенсивности флуоресценции от длины волны в нужном диапазоне длин волн. Использование интегральной интенсивности удобно для унификации результатов, в том числе при использовании различных приборов с отличающимися оптическими характеристиками.

Структурная информация и морфологические характеристики образцов были получены с помощью различных микроскопов, таких как атомно-силовая микроскопия (АСМ) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Исследования морфологии образцов проводили с применением «полуконтактной» колебательной методики АСМ с помощью нанолaborатории Ntegra Terma (NT-MDT). Для диагностики поверхности полученных образцов в работе использовали зондовые датчики с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения серий NSG 01 компании NT-MDT с резонансной частотой 150 кГц.

Методы АСМ и СЭМ позволяют получать подробные изображения поверхности образца. Хотя АСМ имеет некоторые недостатки по сравнению с СЭМ, такие как небольшая площадь сканирования (менее нескольких десятых микрон) и диапазон глубины, этот метод может дать точное измерение шероховатости поверхности.

**В третьей главе** обсуждаются результаты морфологических

исследований СЭМ и АСМ, которые позволили получить дополнительную информацию о структуре и морфологии пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  с различным содержанием ионов лантаноидов. Оптические свойства пленок исследовали методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Под оптическими свойствами понимаем те свойства, которые характеризуют «объемную» природу пленок, а именно, ширину запрещенной зоны, пропускание, оптические константы и т.д. Допирование материала может существенно изменить его оптические свойства.

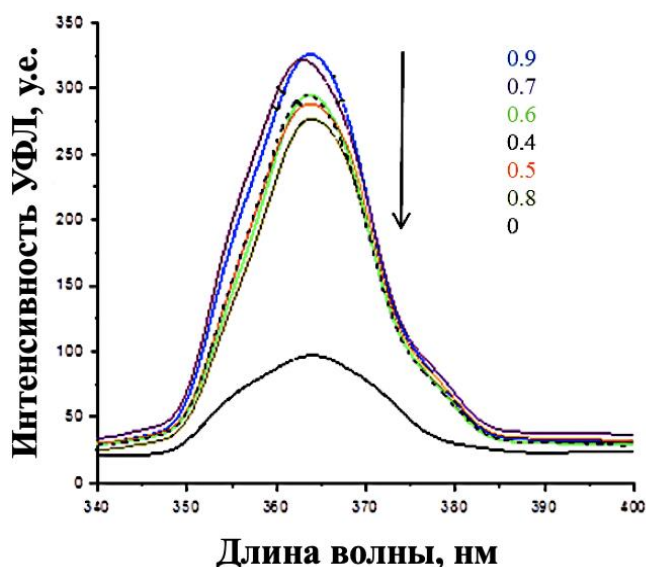
### **3.1. Влияние ионов гадолиния на структуру и спектральные свойства пленок $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$**

Были получены тонкие пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , допированные ионами гадолиния  $\text{Gd}^{3+}$ . Исследованы спектральные свойства пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Gd}^{3+}$ , такие как положение максимума полосы УФЛ и ее интенсивности при изменении концентрации  $\text{Gd}^{3+}$  в пленке. Показано влияние ДНК на поверхность  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , допированную ионами гадолиния.

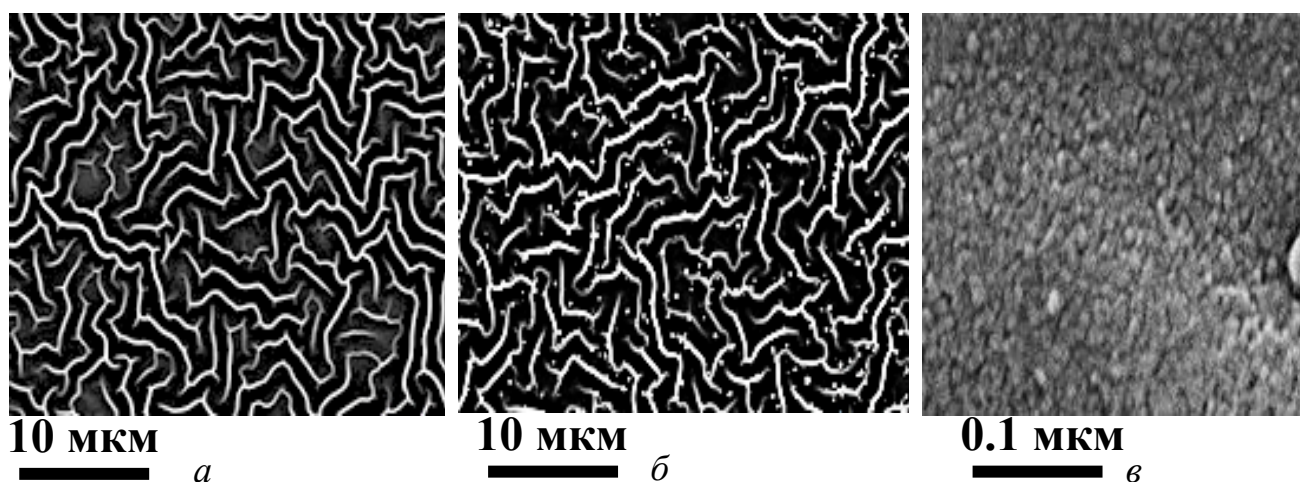
Спектры УФЛ пленки оксида цинка с  $\text{Gd}^{3+}$  представлены на рисунке 1. Интенсивность УФЛ пленки оксида цинка, допированной ионами гадолиния, возрастает приблизительно втрое по сравнению с УФЛ недопированной пленки. Таким образом, допирование ионами гадолиния приводит к сенсбилизации пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , что важно для биосенсорных приложений.

Методом сканирующей электронной микроскопии были выявлены структурные характеристики данных пленок. СЭМ показала близкую морфологию пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Gd}^{3+}$ . На рисунке 2 показано изображение поверхности тонкой пленки, содержащей 0.5% масс.  $\text{Gd}^{3+}$ .

На поверхности как допированных, так и не допированных пленок (рисунок 2а, б) наблюдали периодически расположенные разветвляющиеся тяжи структур  $\text{ZnO}$  с периодом 2.0-2.5 мкм. Ширина тяжей составляет 300-400 нм и не изменяется существенно при введении ионов гадолиния. Значимое отличие рельефа поверхности допированной пленки – наличие на поверхности хорошо оформленных кристаллитов, образованных оксидом гадолиния,



**Рисунок 1.** Спектры УФ-люминесценции допированных ионами  $Gd^{3+}$  пленок  $ZnO:SiO_2$



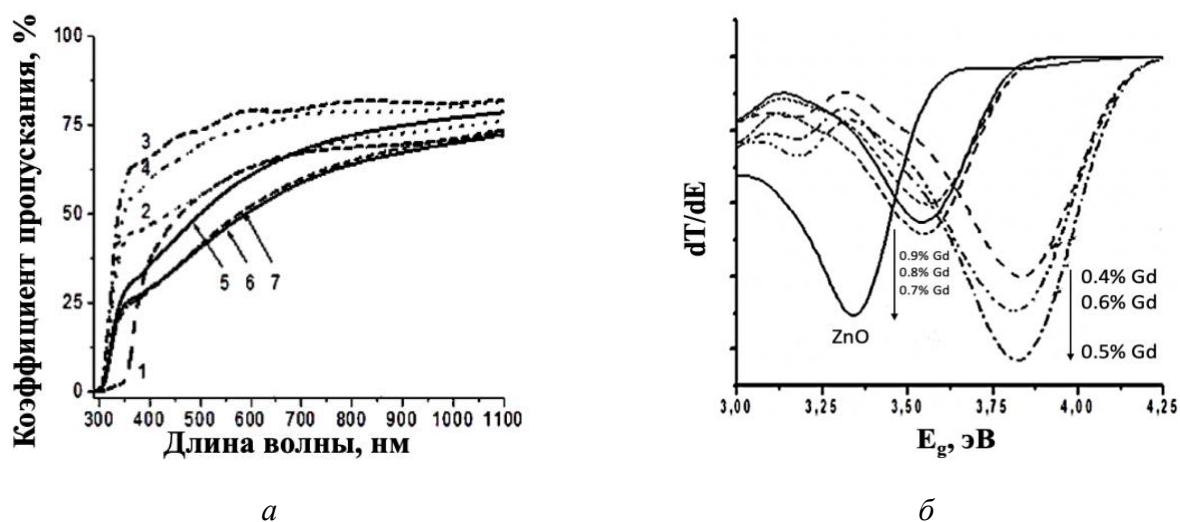
**Рисунок 2.** СЭМ-изображения структуры поверхности пленок оксида цинка: *а* –  $ZnO:SiO_2$  без допантов; *б* –  $ZnO:SiO_2$ , допированная  $Gd^{3+}$ ; *в* – пленка  $ZnO:SiO_2$ , допированная  $Gd^{3+}$ , стократное увеличение (белая линия соответствует 10 мкм (*а*, *б*) и 0.1 мкм (*в*))

размером приблизительно от 330 до 700 нм (рисунок 2б).

Однако, судя по заметному изменению оптических характеристик пленок при допировании, как показано ниже, ионы  $Gd^{3+}$  включаются в состав композита  $ZnO:SiO_2$ .

На рисунке 3а приведены спектры пропускания недопированной пленки и пленок, содержащих различные концентрации ионов  $Gd^{3+}$ , в спектральном диапазоне 300-1000 нм. Допирование приводит к значительному изменению

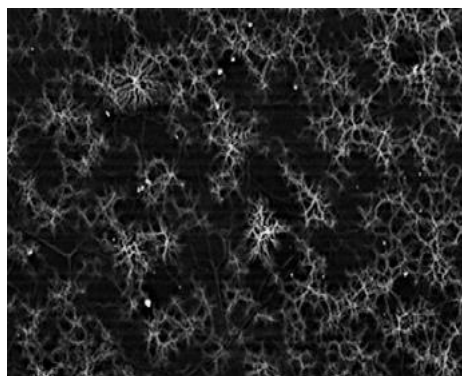
формы спектров и величин коэффициента пропускания, что особенно заметно в УФ-диапазоне. Так, наблюдается увеличение прозрачности для всех использованных концентраций  $Gd^{3+}$ . На длине волны  $\lambda = 375$  нм пропускание образцов  $ZnO:SiO_2:Gd^{3+}$  возрастает от 8 до 21 раза по сравнению с пропусканием недопированных пленок, при этом максимальное увеличение наблюдается в образцах, содержащих 0.5% масс.  $Gd^{3+}$ .



**Рисунок 3.** *а* – спектры пропускания допированных ионами  $Gd^{3+}$  пленок  $ZnO:SiO_2$ ; *б* – зависимость коэффициента пропускания от энергии пленки. Содержание  $Gd^{3+}$ , % масс.: 1 – 0; 2 – 0.4; 3 – 0.5; 4 – 0.6; 5 – 0.7; 6 – 0.8; 7 – 0.9

Величина коэффициента пропускания пленок растет по сравнению с недопированными пленками  $ZnO:SiO_2$  не только в УФ-области. Максимум прозрачности отмечается для пленок с 0.5 и 0.6% масс. гадолиния. Для образцов с 0.7-1.0% масс.  $Gd^{3+}$  прозрачность сравнима или меньше таковой для оксида цинка. На основании спектров пропускания была рассчитана ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) пленок  $ZnO:SiO_2:Gd^{3+}$  и недопированной  $ZnO:SiO_2$ . Данные графики показаны на рисунке 3б. Выявляется сдвиг и увеличение ширины запрещенной зоны при допировании  $ZnO:SiO_2$  ионами гадолиния на 0.2 эВ. Наблюдаемые изменения связаны с различием в концентрации и подвижности свободных носителей в пленке, известным как эффект Бурштейна-Мосса.

Было исследовано влияние ДНК на пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Gd}^{3+}$ . Для пленок этого типа получены СЭМ-изображения (рисунок 4) и рассчитана интегральная интенсивность УФЛ в зависимости от концентрации используемого раствора ДНК (от  $10^{-4}$  до  $10^{-12}$  г/л). Выявлены небольшие изменения, а именно при добавлении ДНК происходит снижение интенсивности УФЛ пленки не более чем на 1.5%. Следовательно, в данных системах ДНК можно считать относительно инертной матрицей.



100 мкм

**Рисунок 4.** СЭМ-изображение структуры поверхности  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Gd}^{3+}+\text{ДНК}$

При добавлении ДНК к пленкам  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Gd}^{3+}$  выявляются изменения в структуре.

### **3.2. Влияние ионов лантана на структуру и спектральные свойства пленок $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$**

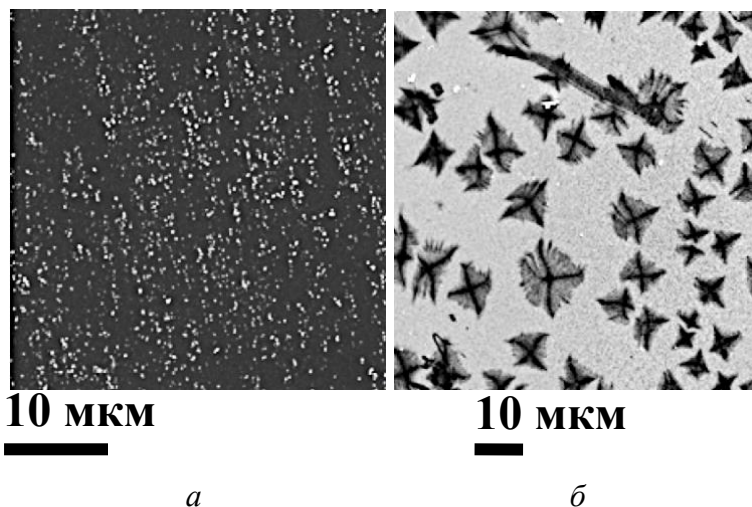
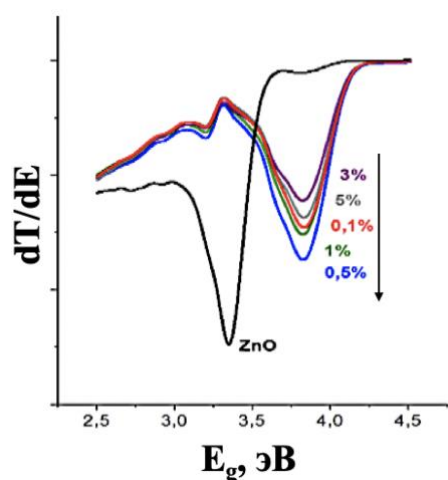
В работе были исследованы структурные и оптические свойства тонких пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{La}^{3+}$  с содержанием  $\text{La}^{3+}$  0.1-5% масс., а также изменения их оптических свойств при взаимодействии с растворами ДНК ( $10^{-8}$ - $10^{-12}$  г/л), нанесенного на поверхность пленок. Были получены спектры УФЛ пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{La}^{3+}$ . Аналогично результатам эксперимента с гадолинием, добавление  $\text{La}^{3+}$  приводит к возгоранию УФЛ оксида цинка с увеличением интенсивности в ~6 раз.

Значения энергии запрещенной зоны образцов были определены аналогично экспериментам с пленками, допированными  $\text{Gd}^{3+}$ , по методу производной коэффициента пропускания ( $T$ ) по энергии ( $E$ ),  $dT/dE$ , с учетом

того, что ZnO является прямозонным полупроводником.

Изменение энергии запрещенной зоны  $E_g$  пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>, допированных La<sup>3+</sup>, показаны на рисунке 5. Величина запрещенной зоны  $E_g$  недопированной пленки ZnO:SiO<sub>2</sub> равна 3.34 эВ, что хорошо согласуется с литературой. Для допированных пленок ширина запрещенной зоны увеличивается и составляет 3.83-3.85 эВ за счет увеличения концентрации электронов проводимости, заполняющих зону проводимости.

Из СЭМ-изображений, представленных на рисунке 6, видно, как изменяется структура оксида цинка, допированного лантаном и при взаимодействии с ДНК. Сам допированный оксид цинка без ДНК выглядит как сумма кристаллитов белого цвета и разного размера: от 0.5 мкм до конгломератов кристаллитов размером порядка 1 мкм (рисунок 6а). При добавлении ДНК структура поверхности меняется, и вместо обычных кристаллитов образуются ромбовидные структуры, размеры варьируются от 3 мкм до 35 мкм, которые объясняются взаимодействием ДНК с лантаном (рисунок 6б).



**Рисунок 5.** Величина оптической запрещенной зоны в зависимости от количества оксида лантана

**Рисунок 6.** СЭМ-изображения пленок ZnO: а – допированных 3% La<sup>3+</sup>; б – допированных 3% La<sup>3+</sup> с нанесенной ДНК (10<sup>-8</sup> г/л)



Полученные в результате связывания ДНК с поверхностью  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{La}^{3+}$  пленки могут использоваться в биосенсорике как самостоятельный чувствительный элемент, например, для регистрации белков.

### **3.3. Влияние ионов тербия на структуру и спектральные свойства пленок $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$**

Были получены с помощью золь-гель метода пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ , изучены их оптические характеристики, а также исследовано влияние малых концентраций ДНК на УФЛ пленок в пленках в видимом спектральном диапазоне. Сравнение спектров УФЛ чистой пленки оксида цинка и пленки, допированной ионами тербия, показало увеличение интенсивности УФЛ в 10 раз. Следовательно, ионы тербия делают пленку оксида цинка чувствительней, что важно для биосенсоров, например, при регистрации белков.

Для всех полученных образцов была рассчитана величина оптической запрещенной зоны (рисунок 7). Она составила  $E_g = 3.83$  эВ. Увеличение  $E_g$  для всех концентраций легирования тербием, объясняется изменением концентрации и подвижности свободных носителей в пленке, известным как эффект Бурштейна-Мосса. При легировании тербием запрещенная зона увеличивается, снижая концентрацию собственных носителей у оксида цинка.

Было показано, что ДНК на поверхности пленок оксида цинка, допированных ионами тербия, тушит флуоресценцию при 545 нм в среднем на 3% при малых концентрациях тербия (0.1-1.0%), при дальнейшем увеличении концентрации тербия от 1 до 5 % влияния ДНК нивелируется.

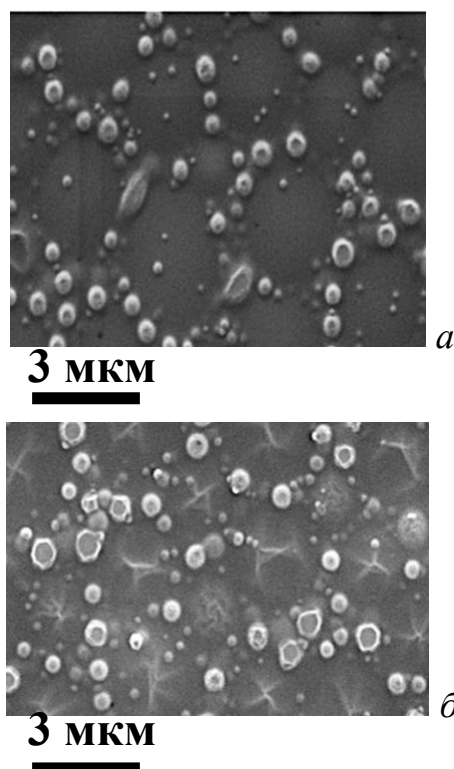
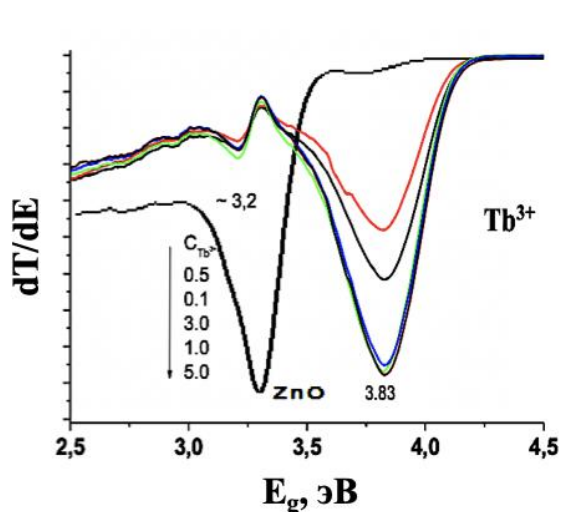
Методом СЭМ были получены изображения рельефа поверхности пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$  без и при добавлении ДНК. Они представлены на рисунке 8.

На рисунке 8а изображение тонкой пленки оксида цинка без ДНК, оно состоит из структур шарообразной формы с размерами 0.5-2.0 мкм в диаметре, собранных в виде пятиугольников на гладкой поверхности пленки. Изображение на рисунке 8б содержит такие же структуры шарообразной формы тех же размеров, расположенных на поверхности пленки. Присутствие

ДНК на поверхности выражается в виде «звездочек» белого цвета правильной и неправильной формы, расположенных на поверхности, внутри пятиугольников.

### 3.4. Влияние альбумина на оптические характеристики пленок ZnO:SiO<sub>2</sub> с ДНК

Изучено воздействие сывороточного альбумина человека в концентрациях от 10<sup>-8</sup> до 10<sup>-12</sup> М на тонкие пленки оксида цинка без допанта и



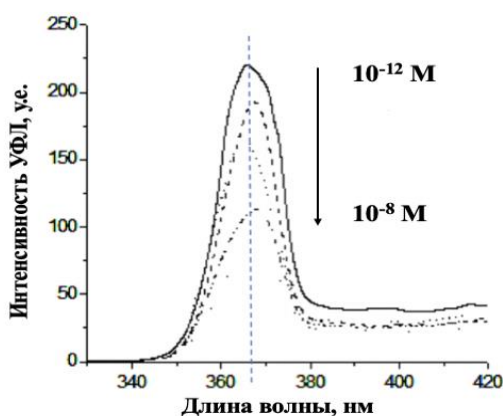
**Рисунок 7.** Влияние разных концентраций тербия на величину запрещенной зоны оксида цинка

**Рисунок 8.** СЭМ-изображения полученных пленок оксида цинка, допированных тербием (3% масс.): *а* – пленка без ДНК; *б* – пленка с нанесенной на поверхность ДНК

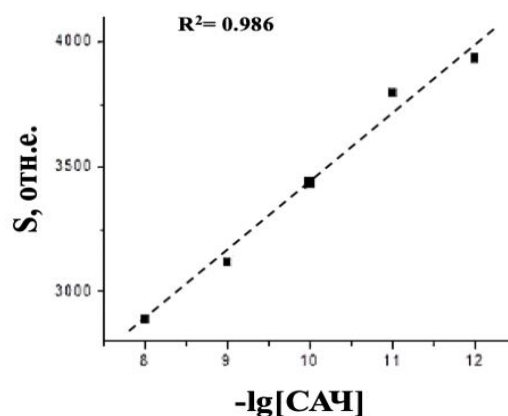
при добавлении ДНК в концентрации 10<sup>-10</sup> г/л. Было показано, что при добавлении САЧ к пленке ZnO:SiO<sub>2</sub> интенсивность УФЛ практически не изменялась. Однако, при введении в данные пленки ДНК, САЧ влияет на интенсивность УФЛ оксида цинка, а именно приводит к ее возгоранию почти в 2 раза (рисунок 9). Также была получена зависимость изменений интегральной

интенсивности УФЛ композитного материала  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2+\text{ДНК}+\text{САЧ}$  от концентрации САЧ. Изменения интегральной интенсивности УФЛ приведены на рисунке 10.

Близкая к линейной зависимость интенсивности УФЛ от концентрации САЧ в интервале от  $10^{-8}$  до  $10^{-12}$  М на образцах  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2+\text{ДНК}$  дает возможность использовать их в качестве чувствительных элементов биосенсоров не только для качественного, но и для количественного детектирования малых количеств белка.



**Рисунок 9.** Спектр УФЛ  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2+\text{ДНК}$  при добавлении САЧ в различной концентрации



**Рисунок 10.** Изменение интегральной интенсивности флуоресценции (S) композитного материала  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2+\text{ДНК}$  при добавлении САЧ в различной концентрации

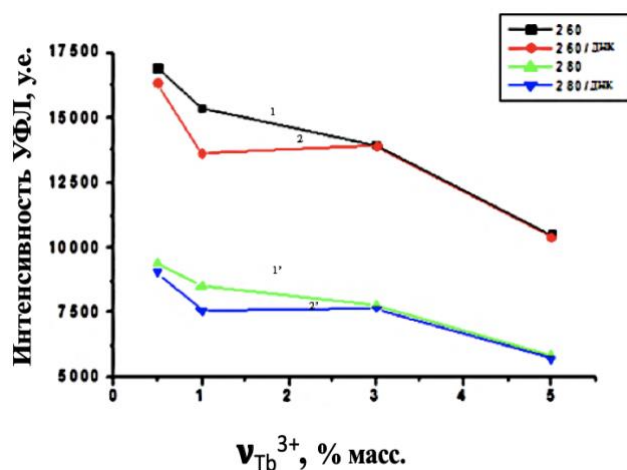
### 3.4.1. Влияние альбумина на оптические характеристики пленок $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$

При разработке чувствительных материалов необходимо наличие развитой поверхности. Допирование пленок оксида цинка ионами тербия приводит к сенсбилизирующему эффекту, что важно для биосенсорных приложений. Подобные пленки чувствительны к малым количествам адсорбированных на их поверхности биомолекул.

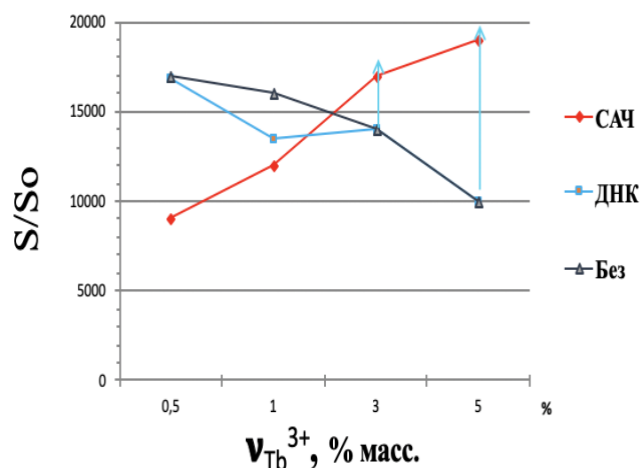
Было исследовано влияние САЧ на тонкие пленки оксида цинка, допированные тербием с разной концентрацией (от 1-5% масс.) под воздействием ДНК ( $10^{-10}$  г/л). Из графиков, представленных на рисунке 11,

видно, что при добавлении ДНК к пленкам  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$  в концентрации 1% масс. тербия происходит незначительное тушение интенсивности флуоресценции пленок (при возбуждении на 260 и 280 нм), при остальных значениях концентрации допанта изменения интенсивности не выявлены. Однако, при добавлении к пленке с ДНК раствора альбумина, наблюдается возгорание интенсивности флуоресценции в концентрации 3 и 5% масс.  $\text{Tb}^{3+}$  почти в 2 раза. Зависимость интенсивности люминесценции пленок от концентрации  $\text{Tb}^{3+}$  при добавлении альбумина показано на рисунке 12.

Видно, что ДНК проявляет себя как инертная система, которая, взаимодействуя с белком, не тушит флуоресценцию всей системы. Такие пленки могут служить биосенсорами для количественного детектирования САЧ вплоть до  $10^{-12}$  М.



**Рисунок 11.** Зависимость интенсивности фотолюминесценции оксида цинка от концентрации тербия для двух длин волн возбуждения 260 и 280 нм соответственно: 1,1' — для пленок без ДНК; 2,2' — с нанесенной на поверхность ДНК ( $10^{-10}$  г/л)



**Рисунок 12.** Зависимость интенсивности фотолюминесценции оксида цинка от концентрации тербия с нанесенными на поверхность ДНК ( $10^{-10}$  г/л) и альбумином ( $10^{-12}$  М) для длины волны возбуждения 260 нм

В четвертой главе обсуждаются результаты морфологических исследований СЭМ и АСМ и оптические свойства пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , допированных детонационными наноалмазами.

## Допирование пленок ZnO:SiO<sub>2</sub> детонационными наноалмазами.

### Влияние ДНК.

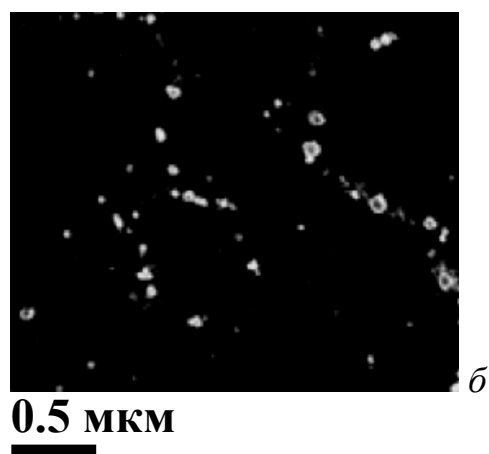
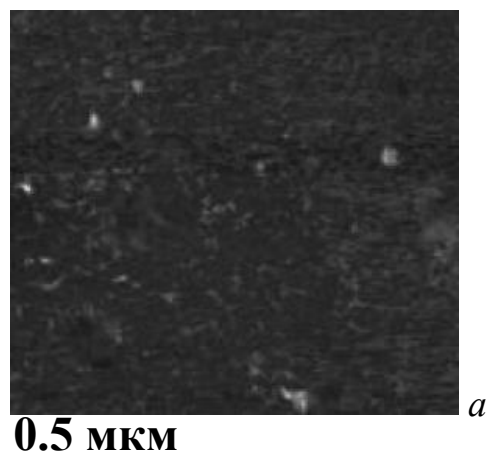
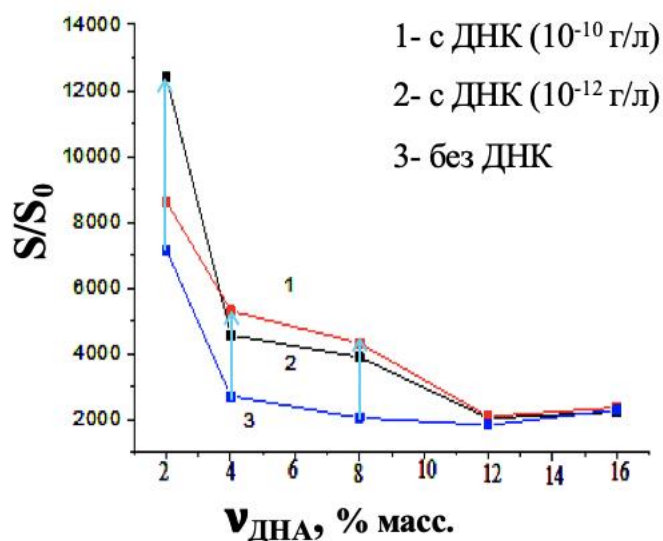
Исследовано влияние ДНА в концентрациях от 2 до 16% масс. на оптические и структурные характеристики пленок ZnO и при добавлении к этим пленкам ДНК.

Из спектров пропускания пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА рассчитана ширина запрещенной зоны, выявлено, что  $E_g$  при допировании пленок оксида цинка ДНА уменьшается на 0.05 эВ. Это может быть обусловлено гибридизацией ДНА, в то время как оксид цинка кристаллизуется в другой кристаллической решетке за счет значительного влияния кристаллического поля алмазной наночастицы. Также были получены спектры УФЛ пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА. УФЛ пленки при допировании ДНА увеличивается, максимальная интенсивность наблюдается при концентрации ДНА, равной 2% масс. Увеличение количества ДНА в пленке существенно влияет на интенсивность УФЛ, а именно происходит падение УФЛ при росте концентрации ДНА, по-видимому, ДНА передают свою энергию оксиду цинка по механизму переноса энергии.

Из эксперимента по влиянию ДНК на пленки ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА была получена зависимость интегральной интенсивности УФЛ оксида цинка от количества ДНА в пленках при добавлении ДНК (рисунок 13). Видно, что при малых концентрациях ДНА от 2 до 8% масс. ДНК дает вклад во флуоресценцию пленки, а именно происходит возгорание практически в два раза. При концентрации ДНА 12 и 16% масс. интенсивность становится сравнимой с пленкой без ДНК. Также были получены АСМ изображения пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА и с добавлением ДНК. Они представлены на рисунке 14. Взаимодействие ДНК с агрегатами ДНА приводит к модификации поверхности, в результате образуется система.

В результате были получены пленки ZnO, допированные детонационными наноалмазами, изучена фотолюминесценция пленок и влияние на нее малых количеств ДНК. Включение ДНА в пленки существенно влияет на их оптические характеристики и структуру. ZnO влияет на

оптические свойства материала. Для разработки чувствительных элементов в большей степени пригодны пленки с малым содержанием ДНА из-за наиболее интенсивной люминесценции в ультрафиолетовой области и существенного ее изменения под действием ДНК.



**Рисунок 13.** Зависимость интегральной интенсивности УФЛ  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{ДНА}$  с нанесенной ДНК от количества ДНА в пленках (1, 2) и пленки без ДНК (3)

**Рисунок 14.** АСМ-изображения  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{ДНА}$  до (а) и после нанесения на поверхность ДНК (б)

Также пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{ДНА}$  представляют интерес для разработки оптоэлектронных устройств из-за возможности уменьшения величины оптической запрещенной зоны.

## Заключение

В работе получены новые тонкие пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , допированные ионами гадолиния, лантана, тербия и алмазными наночастицами методом золь-гель синтеза. Исследованы их оптические свойства, такие как положение максимума полосы УФЛ и ее интенсивности при изменении концентраций допантов в пленке оксида цинка; коэффициент прозрачности и ширина запрещенной зоны. В случае допирования лантаноидами ширина запрещенной зоны увеличивается, т.к. допанты не встраиваются в матрицу оксида цинка и снижают концентрацию собственных носителей у оксида цинка. Изменяется концентрация и подвижность свободных носителей в пленке в соответствии с эффектом Бурштейна-Мосса. При допировании тонких пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  детонационными наноалмазами ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением концентраций допантов. Величина коэффициента пропускания по сравнению с недопированными пленками  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  возрастает на 30-50%, что расширяет возможности их использования в оптоэлектронных устройствах.

Установлено влияние ДНК на структурные и оптические свойства гибридных пленок. Показано, что ДНК слабо влияет на флуоресцентные свойства пленок, поэтому может служить инертной матрицей. С помощью СЭМ и АСМ обнаружено, что ДНК взаимодействует с лантаноидами и наноструктурами, модифицируя поверхность. С наноалмазами ДНК вызывает усиление ультрафиолетовой люминесценции в диапазоне флуоресценции нуклеотидов, приводит к их совместной линейаризации, где размер агрегатов, расположенных вдоль шага спирали ДНК, изменяется от 0.3 до 2.0 мкм.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что допирование пленок ZnO:SiO<sub>2</sub> ионами лантаноидов приводит к возрастанию интенсивности люминесценции ZnO в УФ-диапазоне в 2.9-9.6 раза, увеличению ширины запрещенной зоны на 0.20-0.48 эВ и прозрачности в несколько раз.

2. Показано, что ДНК при нанесении на поверхность влияет на УФЛ тонкой пленки оксида цинка не более, чем на 10%, что позволяет рассматривать ДНК в качестве достаточно инертной матрицы при создании различных биосенсорных устройств. Добавление альбумина к ZnO:SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>+ДНК увеличивает интенсивность УФЛ пленки почти в два раза.

3. Впервые исследованы тонкие пленки оксида цинка, допированные детонационными наноалмазами; показано, что наличие ДНА в пленках оксида цинка увеличивает их прозрачность на 4-20% и уменьшает ширину запрещенной зоны на 0.05 эВ.

4. Установлено, что взаимодействие наноалмазов с ДНК на поверхности пленки приводит к образованию комплексов, которое вызывает увеличение интенсивности УФЛ оксида цинка.

5. Разработанные системы позволяют регистрировать малые концентрации биомакромолекулярных соединений методом флуоресцентной спектроскопии вплоть до 10<sup>-12</sup> г/л.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Наговицын, И. А. Усиление флуоресценции наноразмерных пленок ZnO:SiO<sub>2</sub> под действием сывороточного альбумина человека / И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова, А. В. Лобанов, **Е. А. Борулева**, В. А. Мошников, С. С. Налимова, И. Е. Кононова // **Химическая физика**. – 2018. – Т. 37, № 8. – С. 29–35.

2. Бутусов, Л. А. Возможности и перспективы биосенсорных технологий в анализе продуктов питания / Л. А. Бутусов, Г. К. Чудинова, **Е. А.**



**Борулева, М. В. Кочнева, В. И. Омельченко, А. В. Шорыгина, Т. А. Аликберова** // **Вестник РУДН. Серия: агрономия и животноводство.** – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 70–77.

3. **Boruleva, E. A.** Optical properties of Gd<sup>3+</sup>-doped ZnO:SiO<sub>2</sub> thin films / E. A. Boruleva, I. A. Hayrullina, I. A. Nagovitsyn, A. V. Khoroshilov, T. F. Sheshko, A. V. Lobanov and G. K. Chudinova // **Laser Physics Letters.** – 2019. – V. 16 – No 085901.

4. **Boruleva, E. A.** Optical studies of nanodiamonds interaction with some compounds important for medicine / E. A. Boruleva, G. K. Chudinova, I. A. Nagovitsyn // **Laser Physics Letters.** – 2019. – V. 16 – No 055601.

5. Hayrullina, I. A. Effect of DNA on Optical Properties of ZnO:SiO<sub>2</sub>:La<sup>3+</sup> Films / I. A. Hayrullina, I. A. Nagovitsyn, **E. A. Boruleva**, A. V. Lobanov, G. K. Chudinova // **Laser Physics.** – 2020. – V. 30, № 12. – No 125602.

6. **Boruleva, E. A.** Optical Properties of ZnO:SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> films: the effect of DNA / E. A. Boruleva, G. K. Chudinova, I. A. Hayrullina, I. A. Nagovitsyn, A. V. Khoroshilov, A. V. Lobanov // **Laser Physics Letters.** – 2021. – V. 18, №3. – No 035601.

7. **Борулева, Е. А.** Влияние ДНК на флуоресценцию композитных пленок ZnO, содержащих наноразмерные алмазы / Е. А. Борулева, И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова, А. В. Лобанов // **Химическая физика.** – 2021. – Т. 40, № 11. – С. 78–86.

8. Shulga, A. Fluorescent properties of Gd-doped ZnO nanoporous networks & its application in optical biosensing / A. Shulga, L. A. Butusov, **E. A. Boruleva**, G. K. Chudinova, T. F. Sheshko, V. V. Kurilkin, M. V. Kochneva // **IOP Conf. Series: J. Phys.: Conf. Ser.** – 2018. - V. 1092 – No 012136.

9. **Борулева, Е. А.** Исследование взаимодействия миоглобина с детонационными наноалмазами методом флуоресцентной спектроскопии / Е. А. Борулева, Л. А. Бутусов, Г. К. Чудинова // Сборник материалов конференции Современные проблемы физики и технологий, МИФИ. – Москва, 2018. – С. 51–52.

10. Shulga, A. Investigation of luminescent properties of thin zinc oxide films doped by cerium / A. Shulga, G. K. Chudinova, **E. A. Boruleva**, I. A. Nagovitsyn // 11-th Chemistry Conference, Plovdiv. 11–13 October 2018. – P. 108.

11. **Борулева, Е. А.** Оптические свойства пленок ZnO, легированных Tb<sup>3+</sup> / Е. А. Борулева, Г. К. Чудинова, И. А. Наговицын // Современные проблемы физики и технологий, МИФИ. – 2019. – С. 71–72.

12. **Борулева, Е. А.** Оптический анализ пленок ZnO, допированных детонационными наноалмазами / Е. А. Борулева, Г. К. Чудинова, И. А. Наговицын, И. А. Хайруллина // VI Съезд биофизиков России. – 2019. – С. 241.

13. Хайруллина, И. А. Изменение люминесценции пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> под действием ДНК / И. А. Хайруллина, **Е. А. Борулева**, И. А. Наговицын, А. В. Лобанов, Г. К. Чудинова // БФФХ-2020: материалы XV международной научной конференции (Севастополь, 2020 г.). – С. 152.

14. **Борулева, Е. А.** Взаимодействие пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> с биомакромолекулами / Е. А. Борулева, А. В. Лобанов, И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова // VII Международная конференция Супрамолекулярные системы на поверхности раздела, Туапсе. – 2021. – С. 65.