

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук

*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

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Лобанов А.В.

Москва – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>13</b>
1.1. Полупроводниковые материалы и их свойства	13
1.1.1. Структура оксида цинка	15
1.1.2. Оптические свойства оксида цинка	16
1.2. Влияние допантов на оптические свойства пленок оксида цинка	19
1.2.1. Изменение оптических характеристик пленок оксида цинка под действием ионов лантаноидов	24
1.3. Изменение оптических свойств пленок под действием биомакромолекул	28
1.4. Методология получения пленок оксида цинка и методы исследования их оптических и структурных свойств	32
1.4.1. Синтез тонких пленок	32
1.5. Исследования оптических и структурных характеристик полупроводников	35
<b>ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ</b>	<b>44</b>
2.1. Приготовление тонких пленок оксида цинка методом золь-гель синтеза	44
2.2. Аппаратура и приборы, используемые для оптических и структурных исследований наноструктурированных поверхностей	46
2.2.1. Оптические характеристики	46
2.2.2. Структурно-морфологические характеристики	50
<b>ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ. ВЛИЯНИЕ БИОМАКРОМОЛЕКУЛ</b>	<b>53</b>
3.1. Допирование пленок ZnO:SiO <sub>2</sub> ионами гадолиния	54

3.2. Допирование пленок ZnO:SiO <sub>2</sub> ионами лантана	63
3.3. Допирование пленок ZnO:SiO <sub>2</sub> ионами тербия	70
3.4. Влияние альбумина на оптические характеристики пленок ZnO:SiO <sub>2</sub> с ДНК	80
3.4.1. Влияние альбумина на оптические характеристики пленок ZnO:SiO <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup>	82
<b>ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ. ВЛИЯНИЕ БИОМАКРОМОЛЕКУЛ</b>	<b>85</b>
4.1. Допирование пленок ZnO:SiO <sub>2</sub> детонационными наноалмазами. Влияние ДНК.	86
4.1.1. Влияние ДНК и порфирина на оптические характеристики пленок ZnO:SiO <sub>2</sub> :ДНА	95
4.1.2. Влияние миоглобина на оптические характеристики пленок ZnO:SiO <sub>2</sub> :ДНА	97
4.2. Предложения по внедрению	98
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>101</b>
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b>	<b>102</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>103</b>

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

- ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота;
- РНК – рибонуклеиновая кислота;
- ФЛ – фотолюминесценция;
- КЛ – катодоллюминесценция;
- РЗ – редкоземельный;
- РЗЭ – редкоземельные элементы;
- НЧ – наночастицы;
- САЧ – сывороточный альбумин человека;
- ВЛС – воздушное лазерное сканирование;
- ДНА – детонационные наноалмазы;
- АСМ – атомно-силовая микроскопия;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ФЭУ – фотоэлектронный умножитель;
- ХОГФ – химическое осаждение из паровой фазы;
- УФ – ультрафиолет;
- ВУФ – вакуумный ультрафиолет;
- УФЛ – ультрафиолетовая люминесценция;
- ИК – инфракрасный;
- УЗ – ультразвук;
- ФДВ – фотодинамическое воздействие;
- ФДТ – фотодинамическая терапия;
- ITO – оксид индия олова;
- abs – оптическое поглощение;
- em – испускание (люминесценция);
- ex – возбуждение светом;

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время уделяется значительное внимание изучению оптических, физико-химических, структурных свойств нанообъектов и материалов, их содержащих. Такие гибридные структуры, по сравнению с более масштабными материалами, позволяют создавать бионанокompозитные 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 наноалмазов не

изучены, что определяет актуальность темы исследования. В обзоре V. N. Kalpana and V. Devi Rajeswari [1] 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 [2-5] 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-твердое тело» и гидротермальным. Однако метод золь-гель синтеза является более дешевым и позволяет получать оксид цинка в больших объемах при низких температурах, тогда как рост наностержней – более длительный процесс по сравнению с получением тонких пленок 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**

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.

## **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, а значит 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  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ :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. Сенсibilизация ультрафиолетовой люминесценции ZnO в композитных пленках, вызванная допированием ионами лантаноидов.
4. Тушение и возгорание ультрафиолетовой люминесценции ZnO в композитных пленках ZnO:SiO<sub>2</sub>:X под действием ДНК и глобулярных белков.

### **Степень достоверности результатов**

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.); 3<sup>rd</sup> 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.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Полупроводниковые материалы и их свойства

Открытие р-п-перехода в проводниках [6] стало ключевым поворотным моментом, который привел к революции в технологии полупроводниковой электроники. Первоначально исследования проводили, используя материалы кремния (Si), германия (Ge), арсенида галлия (GaAs) и родственные элементов III-V групп, которые в современной литературе рассматриваются как «классические» материалы [6]. Они характеризуются малой или умеренной шириной запрещенной зоны.

Ширина запрещенной зоны Ge и Si составляет 0.67 эВ и 1.12 эВ соответственно, а у GaAs – 1.43 эВ. Однако классические полупроводники не могут быть эффективно использованы для удовлетворения быстро растущего спроса на эффективные оптические, высокотемпературные, высокочастотные и мощные полупроводниковые устройства из-за ограничений их производительности, вызванных малой шириной запрещенной зоны [6].

Современные тенденции создания полупроводниковых материалов и приборов на их основе, в частности, заключаются в получении композитов, где недостаточная концентрация свободных носителей заряда компенсируется увеличением носителей заряда, достигаемым легированием/допированием основного материала.

При высоких температурах концентрация собственных носителей заряда в классических полупроводниках высока в отличие от материалов с широкой запрещенной зоной. Следовательно, полупроводники с более широкими запрещенными зонами считаются предпочтительными для разработки устройства при более высоких температурах, чтобы компенсировать ухудшение рабочих характеристик. Очевидно, что в полупроводниках с малым энергетическим зазором незначительные величины напряжения могут вызывать пробой, что

ограничивает их практическое применение в приборах с высоким рабочим напряжением [7, 8].

Кроме того, у широкозонных полупроводников есть дополнительные уникальные особенности, такие как высокая скорость насыщения, высокая теплопроводность, химическая стабильность и низкий ток утечки, генерируемый термически [7, 8].

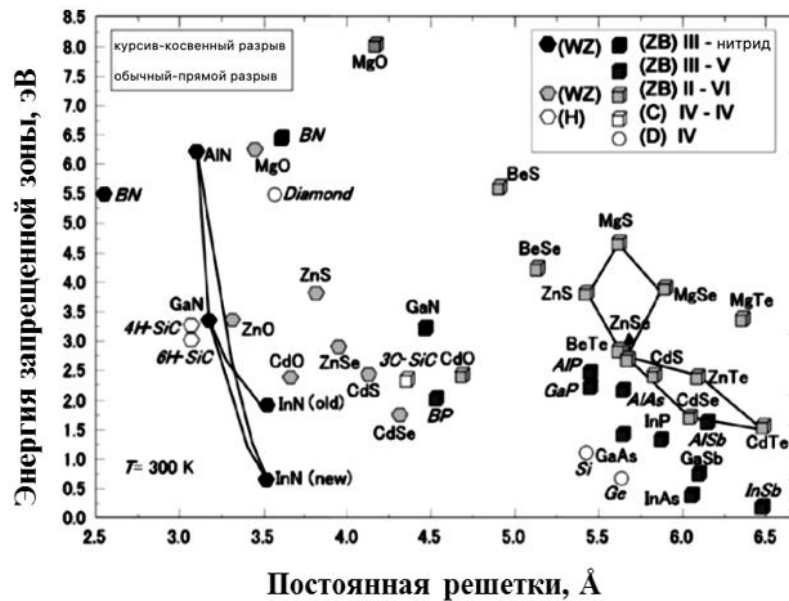
В связи с этим свойства широкозонных полупроводниковых материалов планомерно изучаются с целью создания более эффективных световых, высокотемпературных, высоковольтных и высокочастотных устройств, при этом под каждую конкретную задачу синтезируется полупроводниковый материал с необходимыми свойствами [9].

В монографии Ж. Панкова [10] указывается, что ширина запрещенной зоны в полупроводнике обычно не превышает 3 эВ, а концентрация электронов в верхней зоне (или дырок в нижней зоне) не превышает  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Напротив, в металле область энергий в верхней зоне значительно превышает ширину запрещенной зоны, а концентрация электронов достигает  $10^{23}$  см<sup>-3</sup>. С другой стороны, изоляторы обладают широкой запрещенной зоной – обычно больше 3 эВ – и пренебрежимо малой концентрацией электронов в верхней зоне (дырок в нижней зоне практически нет). Отмечается, что анизотропия кристаллов осложняет определение величины запрещенной зоны [10].

На рисунке 1 показаны свойства основных широкозонных полупроводниковых материалов, в том числе величины  $E_g$  в зависимости от параметров кристаллической решетки.

Значительное внимание уделяется исследованиям, направленным на поиск двуслойных полупроводниковых систем. Полупроводниковые материалы II-VI групп поглощают свет в диапазоне от ближнего инфракрасного (CdTe) до ультрафиолетового (MgO, ZnO). Изменения кристаллической структуры отдельных материалов дают большие возможности для подбора композиций,

компоненты которых при взаимодействии друг с другом могут обеспечить необходимые фотоэлектрические характеристики комплексного материала.



**Рисунок 1** – Запрещенная зона, постоянная решетки и кристаллическая структура различных широкозонных полупроводников при комнатной температуре [1]

### 1.1.1. Структура оксида цинка

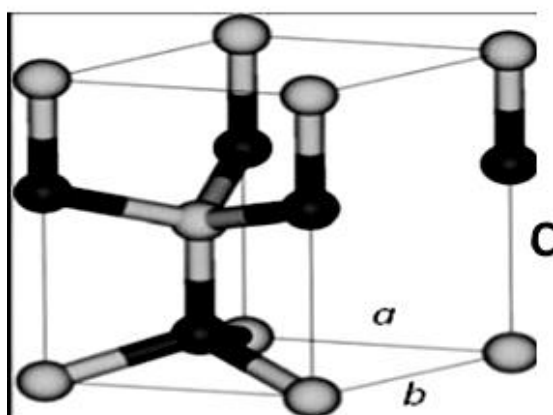
Несмотря на то, что ZnO не является новым полупроводником, он вызывает растущее внимание научного сообщества, что подтверждается многочисленными соответствующими публикациями, конференциями и семинарами, посвященными такому материалу, как оксид цинка.

Оксид цинка был открыт в 1810 году Брюсом во Франклинне (Нью-Джерси, США), и с тех пор он является наиболее коммерчески и технологически востребованным химическим соединением цинка [11].

Земная кора содержит около 132 частей на миллион 0.013% Zn и 49.4% O [11]. Это важный фактор снижения стоимости крупномасштабного производства ZnO. Оксид цинка представляет собой собственный широкозонный полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ при комнатной температуре. ZnO кристаллизуется либо в кубической смеси цинка, либо,

предпочтительно, в структуре вюрцита с точечной группой симметрии  $6mm$  и пространственной группой  $P6_3mc$ , где решетка имеет гексагональную элементарную ячейку, как показано на рисунке 2. Каждая элементарная ячейка состоит из двух молекул  $ZnO$ .

В условиях окружающей среды структура вюрцита имеет постоянные решетки  $a = b = 0.3249$  нм и  $c = 0.52042$  нм, что дает отношение  $c:a$  (1.602) ниже значения 1.6333 для атомов с идеально гексагонально закрытой упаковкой. В гексагональной элементарной ячейке  $ZnO$  каждый атом кислорода тетраэдрически координирован с четырьмя атомами цинка и наоборот. Однако тетраэдр немного искажен, поскольку длина связи  $Zn-O$  (0.196 нм) вдоль оси немного меньше, чем у трех других связей атомов цинка с кислородом (0.198 нм) [11].



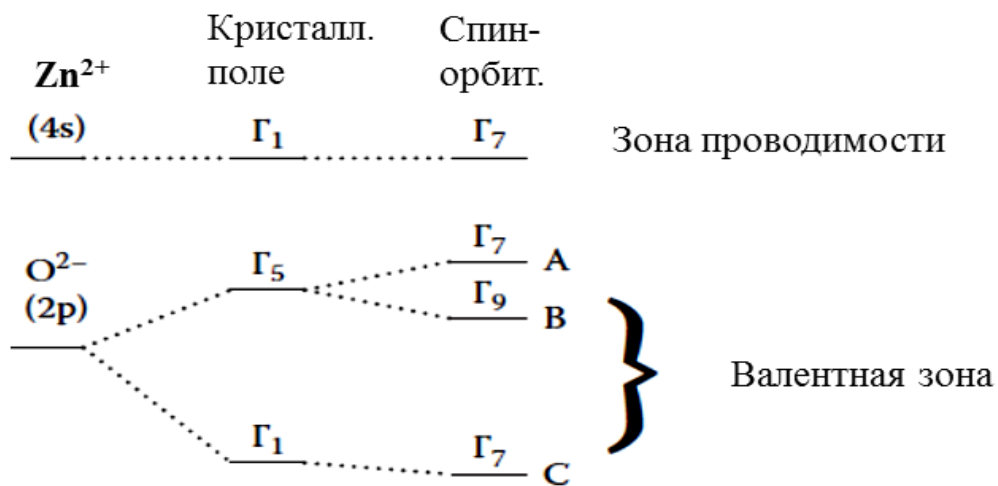
**Рисунок 2** – Простая элементарная ячейка гексагонального вюрцита  $ZnO$ . Серые окружности представляют атомы кислорода, а темные - атомы цинка [11]

### 1.1.2. Оптические свойства оксида цинка

На оптические свойства материала существенно влияют структура энергетической зоны и структура решетки. Таким образом, точное знание электронной зонной структуры данного кристаллического полупроводника очень важно для понимания оптических свойств. Зонная диаграмма для вюрцита  $ZnO$  в центре зоны Бриллюэна схематически показана на рисунке 3. Валентная полоса

трижды вырождена из-за кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия, – эти три подзоны обозначены *a*, *b* и *c*.

Однако зонная структура беспримесного ZnO является аномальной по сравнению с другими полупроводниками типа вюрцита элементов II-VI групп. Симметрия электронных волновых функций в валентной подзоне остается спорной, несмотря на то, что некоторые теоретические и экспериментальные исследования были проведены. Таким образом, однозначный порядок поддиапазонов различных энергетических подуровней валентной зоны еще не совсем ясен [12].



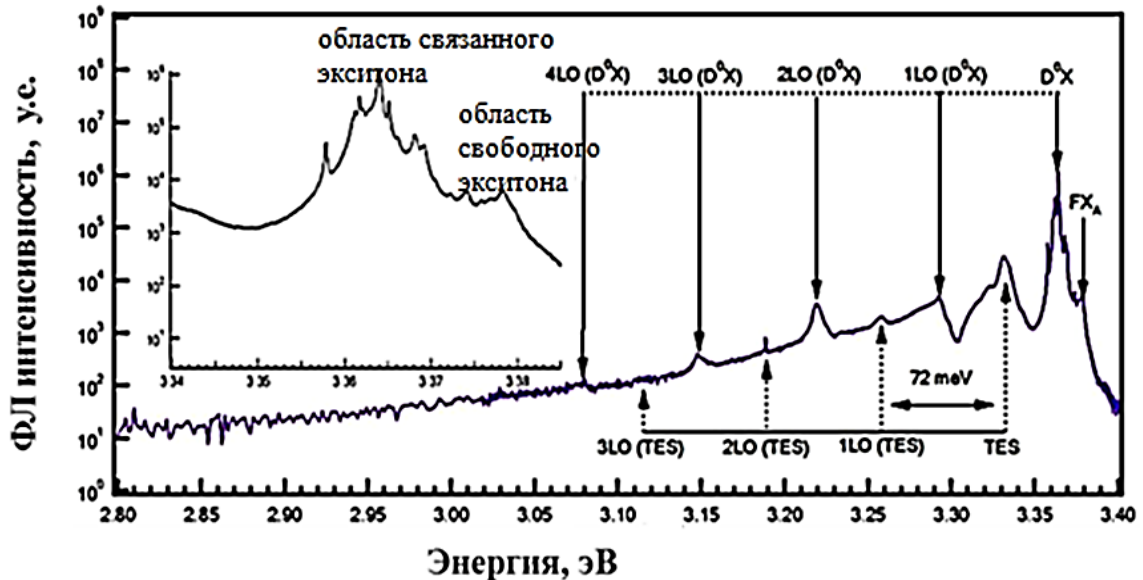
**Рисунок 3** – Схематическая диаграмма зонной структуры ZnO вместе с зонной симметрией [12]

Типичные спектры низкотемпературной люминесценции нелегированных объемных кристаллов ZnO широко исследовались многими исследователями в течение более 40 лет [12].

Спектр люминесценции массивного кристалла ZnO, полученного от ZN Technology Inc. (ранее Eagle-Picher) в США, который был зарегистрирован при 4 К, показан на рисунке 4. В дополнение к многочисленным экситонным переходам на краю зоны была обнаружена неэкситонная широкая полоса зеленой люминесценции. Это излучение обычно наблюдается в ZnO и широкозонных полупроводниках, где механизмы переходов до сих пор окончательно не



установлены [13-15]. Спектр высокого разрешения экситонной области показан на рисунке 4. Кристалл был выращен при 2000 °С методом расплава с химическим переносом паров затравки [11].



**Рисунок 4** – Спектр низкотемпературной люминесценции объемного кристалла ZnO, возбужденного He-Cd-лазером. На рисунке показан спектр высокого разрешения ближнего края полосы. Также наблюдаются переход двухэлектронных сателлитов (TES) и реплика продольного оптического фонона (LO) [12]

Показано, что ZnO можно эффективно использовать в качестве пьезоэлектрического преобразователя, варистора низкого напряжения и акустического элемента. Помимо этого ZnO демонстрирует высокую оптическую прозрачность в видимом диапазоне, поэтому его можно использовать в качестве материала подложки в преобразователях солнечной энергии.

Кроме того, большое внимание было сосредоточено на создании высококачественных устройств с применением гетероструктур на основе ZnO, таких как светодиоды и ультрафиолетовые фотодетекторы, в которых p-n переход реализуется в материалах GaAs, Si или GaN. Пленки ZnO также были допированы атомами переходных металлов (Mn, Co, Ni и т.д.), которые могут изменять локальные магнитные моменты в кристаллической решетке, что существенно для их применения, например, в спинтронике [11, 12].

## 1.2. Влияние допантов на оптические свойства пленок оксида цинка

Допирование ионами РЗЭ в различных твердотельных матрицах привлекает все большее внимание исследователей в последние десятилетия, поскольку такая технология может удовлетворить промышленный спрос на высокоэффективные флуоресцентные материалы, необходимые для многих важных приложений, таких как фотонные устройства и устройства нового поколения электроники [16]. В качестве перспективных сенсibiliзирующих добавок используют РЗЭ из-за их характерных оптических свойств. Например, внутренние 4f–4f-переходы трехвалентных РЗЭ-ионов имеют узкую (обычно <5 нм) ширину полосы и, следовательно, не требуют цветовой фильтрации. Высокая интенсивность люминесценции, определяемая этими переходами, обусловлена тем, что электроны 4f-оболочки энергетически экранированы электронами заполненных внешних 5s- и 5p-оболочек. Люминесценция лантаноидов характеризуется длительным временем жизни, обычно от 100 мкс до 1 мс и охватывает широкий спектральный диапазон от вакуумного ультрафиолета (ВУФ) до инфракрасного (ИК) [12].

Ионы РЗЭ, внедренные в кристалл, можно использовать в качестве оптических зондов для спектроскопического исследования основного кристалла. Спектры поглощения и излучения, обусловленные f–f-переходами внутренней оболочки, чувствительны к локальной симметрии основного кристалла, и изменяются под действием примесного иона. Таким образом, могут быть идентифицированы различные оптически активные центры из-за разной симметрии узлов [17-19]. Ранее было продемонстрировано, что интенсивность внутри-4f-конфигурационных излучений РЗЭ-ионов, внедренных в узкозонные полупроводники, существенно уменьшается с увеличением температуры и увеличивается из-за эффекта термического гашения [20]. Это является основной проблемой, препятствующей использованию материала с меньшей или средней шириной запрещенной зоны для размещения ионов РЗЭ. Напротив, было

обнаружено, что использование полупроводников с широкой запрещенной зоной увеличивает эффективность люминесценции и увеличивает интенсивность излучения РЗЭ даже при комнатной температуре [20]. Более того, допирование РЗЭ в нанокристаллических полупроводниках может повысить эффективность связанной с РЗЭ люминесценции из-за сенсбилизирующего эффекта за счет типичных собственных экситонных рекомбинаций матрицы. Проводятся интенсивные исследования, направленные на создание материалов, содержащих РЗЭ, в том числе, в качестве светоизлучающих материалов [21-23].

Оксид цинка – прямозонный полупроводник, обладающий рядом уникальных оптических, химических и (фото)электрических свойств. Это материал, который известен своей механической, химической и термической стойкостью [24]. Спектры люминесценции кристаллитов ZnO имеют узкую интенсивную полосу испускания в ультрафиолетовой области спектра. Прозрачность в видимом диапазоне спектра важна для применения в оптоэлектронных устройствах, при этом допирование ионами РЗЭ дает возможность дополнительного контроля свойств сложной системы путем регистрации сигнала в УФ- и ближнем ИК-диапазоне [25].

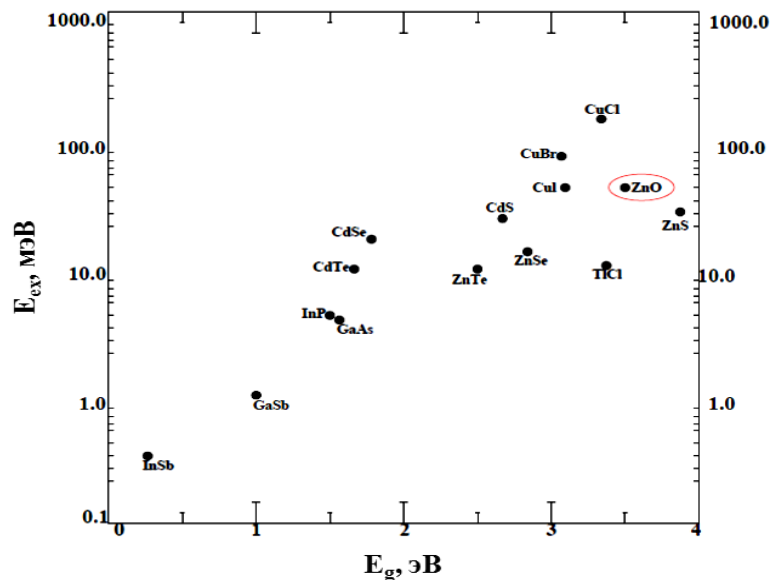
Такие характеристики важны для разработки новых фотоактивных материалов, эффективных источников света на основе РЗЭ, которые могут одновременно излучать в разных спектральных областях [25].

Материалы на основе ZnO с контролируемым составом и высокой степенью очистки, приемлемые как для лабораторных исследований, так и для промышленного использования, имеют более низкую стоимость в отличие от своего основного конкурента GaN.

Эти подложки/материалы, активно используются в «кремниевых» технологиях после процедуры «влажного» химического травления, применяемого при изготовлении устройств в типичной «кремниевой технологии», что позволяет уменьшить стоимость материала. Это очень важное ключевое преимущество перед полупроводником GaN, для которого используется реактивное ионное

травление [26, 27]. Поверхностная проводимость тонкой пленки ZnO крайне чувствительна к адсорбирующимся частицам, что делает ZnO перспективным материалом для газовых сенсоров [28].

Безусловно, наиболее выгодной особенностью ZnO является то, что он имеет наибольшую энергию связи экситона (60 мэВ) по сравнению со всеми другими полупроводниковыми материалами, принадлежащими к группам II-IV и III-V. На рисунке 5 показана энергия связи экситона ( $E_{ex}$ ) для различных материалов с разной шириной запрещенной зоны ( $E_g$ ). Энергия связи экситона определяется как количество энергии, необходимое для диссоциации экситона на дырку и электрон. Энергия связи экситона ZnO примерно в 2.4 раза превышает тепловую энергию ( $k_{BT} = 25$  мэВ) при комнатной температуре. Эта особенность указывает на то, что электронно-дырочная пара (экситон) сильно связана и, следовательно, с меньшей вероятностью термически диссоциирует, что гарантирует получение экситонной эмиссии при комнатной температуре. Это важное требование для стабильной работы устройства на основе ZnO при комнатной температуре и выше [28].



**Рисунок 5** – Зависимость энергии связи экситона от запрещенной зоны различных полупроводников [29]

Оксид цинка ZnO исключительно устойчив к повреждениям при воздействии излучения высокой энергии. Когда полупроводник облучается источником высокой энергии, в запрещенной энергетической зоне образуются центры, которые негативно влияют на чувствительность устройства, время отклика и уровень шума. Превосходная высокая устойчивость к воздействию радиации делает ZnO очень полезным материалом и для космических приложений [30].

Особо стоит выделить биологическую активность соединений цинка, которые являются неотъемлемой частью биохимических процессов живого организма. Так, цинк входит в состав многих ключевых биомакромолекул, таких как алкогольдегидрогеназа, карбоксипептидаза, регуляторных белков, связывающихся с ДНК. Соединения цинка, возможно, играли существенную роль в абиотических процессах эволюции живого [31]. 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 [31-34].

Уникальная электронная структура лантаноидов и соединений на их основе дает возможность качественно модифицировать физические и физико-химические свойства объемистой системы в целом, например, при легировании стали, модифицировании свойств оптических сред [35]. На основе допированных лантаноидами наночастиц создаются новые классы оптических зондов для исследования биологических структур [36].

В последнее время ионы трехвалентного гадолиния и тербия ( $Gd^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ ) активно используются как допанты при получении фотоактивных материалов, способных интенсивно люминесцировать в зеленой и оранжево-красной области от 540 до 665 нм, а ZnO рассматривается как полупроводниковый люминофор

зеленого/синего и УФ/фиолетового цветов [37, 38]. Ожидается, что включение ионов Gd и Tb в ZnO приведет к возникновению различных излучений в видимом диапазоне в разных спектральных областях, что важно для многих промышленных приложений, таких как мониторы, оптическая связь, формирование рентгеновских изображений, солнечные элементы, биосенсоры и лазеры. При нанометровых размерах физические свойства основной матрицы могут значительно отличаться от ее объемного аналога. Например, оптические свойства зависят от формы и размера нанокристалла. Кроме того, ожидается, что метод синтеза и дисбаланс по размеру и заряду между внедренным РЗЭ-ионом и ионами матрицы-хозяина вызовут искажение структуры, различные дефекты и остаточные напряжения. Эти нежелательные эффекты могут влиять на структурные и люминесцентные свойства. Поэтому четкое понимание структурных и оптических свойств этих материалов очень важно и является предпосылкой, которая определит их полезность в передовых технологических приложениях.

В последнее время лантан (La) вызывает большой исследовательский интерес за счет его уникальных химических, термических, оптических и электрических свойств. Наноструктуры оксида цинка, допированные лантаном, синтезируются различными методами [39, 40]. Самым дешевым способом для получения высокоструктурированных тонких пленок с однородной морфологией, высокой однородностью, контролем размера частиц является золь-гель метод [41, 42]. Следует отметить, что большая разница между радиусами ионов  $\text{La}^{3+} - 1.15\text{\AA}$  и  $\text{Zn}^{2+} - 0.74\text{\AA}$ , делают замену в кристаллической решетке Zn на La затруднительной и приводит к образованию достаточно больших напряжений в кристаллической решетке оксида цинка [43].

### 1.2.1. Изменение оптических характеристик пленок оксида цинка под действием ионов лантаноидов

Для РЗЭ характерно последовательное заполнение их неполных 4f-оболочек. Лантаноиды начинаются с элемента лантана, имеющего атомный номер  $Z = 57$ , и заканчиваются элементом лютеций с  $Z = 70$ . Группа актинидов, которая определяется прогрессивным заполнением 5f-оболочки, начинается с актиния ( $Z = 89$ ) и заканчивается элементом лоуренсий ( $Z = 103$ ). Название лантаноид произошло от греческого слова «lantano», что означает «скрытый» [44].

Эффект «лантаноидного сжатия» приводит к уменьшению ионного радиуса лантаноидов с ростом атомарной массы из-за специфики устройства их электронных оболочек [45, 46]. Это заметно влияет на свойства пленок, где ионы РЗЭ используются в качестве допантов.

Например, когда атомы РЗЭ встроены в кристалл, величина воздействия кристаллического поля на РЗЭ относительно мала, поскольку 4f-электроны экранированы от внешних полей за счет двух закрытых внешних электронных оболочек  $5s^2$  и  $5p^6$ , которые имеют большее радиальное расширение, чем 4f-оболочка. Таким образом, спектры РЗЭ-ионов состоят из узких линий из-за переходов внутри 4f-оболочек, подобных тем, которые обычно наблюдаются в спектрах (свободных ионов) газов. Кроме того, ионы РЗЭ имеют большое количество доступных энергетических состояний в основной и первой возбужденных конфигурациях, излучая в различных диапазонах. Таким образом, введение РЗЭ как допантов зачастую используется для придания материалу новых люминесцентных свойств. Известно, что РЗЭ обладают высокой реакционной способностью и легко окисляются на воздухе. Наиболее распространенным стабильным валентным состоянием большинства РЗЭ в твердых телах является трехвалентное состояние [44, 47].

Электронная конфигурация атома, принадлежащего к серии РЗЭ, в его основном состоянии равна  $[Xe] 4f^n$ , где  $[Xe]$  представляет собой электронную

конфигурацию атома ксенона, а  $n$  – количество электронов в неполностью заполненной  $f$ -оболочке. Для свободного РЗЭ-иона различные силы, такие как кулоновское, спин-орбитальное и  $f$ - $f$ -взаимодействие, расщепляют исходную конфигурацию  $4f^n$  на несколько электронных состояний.

Как правило, в приближении для многоэлектронных атомов эти состояния могут быть описаны с помощью схемы связи Рассела-Сондерса (спин-орбитальной), где каждое электронное состояние называется  $J$ -мультиплетом и обычно обозначается спектроскопическим символом  $(2S + 1)L_J$ , где  $S$  и  $L$  – квантовое число полного спинового углового момента и орбитальное квантовое число полного углового момента, соответственно. Векторная сумма орбитального углового момента всех  $4f$ -электронов дает число  $L$ , а  $S$  можно рассчитать аналогичным образом.  $J$  – квантовое число полного углового момента, которое получается путем векторного добавления  $L$  к  $S$ .  $J$  может принимать значения от 0 до  $(n-1)$ , в то время как  $s$  может обозначаться стрелкой, направленной вверх, что равно  $+1/2$ , или стрелкой, направленной вниз, что составляет  $-1/2$ . Член  $(2S + 1)$  – это так называемая спиновая множественность, поскольку в каждом электронном состоянии имеется  $(2S + 1)$  вырожденных уровней, где состояния, имеющие  $S = 0$ , называются синглетом, а состояния с  $S = 1$  – триплетом. Состояния с  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  в спектроскопии обозначаются буквами S, P, D, F, G, F. Например, основное состояние  $\text{Er}^{3+}$  обозначается  $^4I_{15/2}$ , что означает  $S = 3/2$ ,  $L = 6$  и  $J$  равно  $15/2$ . В таблице 1 приведены значения  $S$ ,  $L$ ,  $J$  некоторых ионов РЗЭ $^{3+}$  в их основном состоянии.

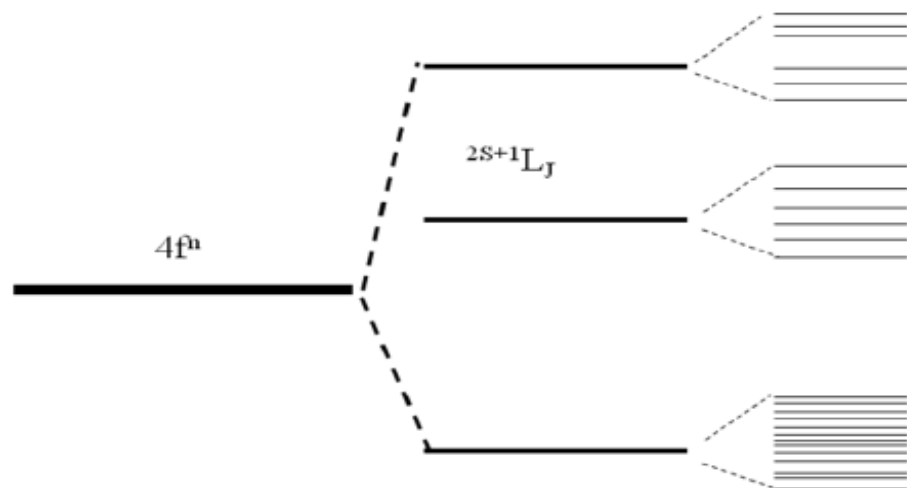
Однако, когда атом РЗЭ помещается в химическое окружение, такое как кристалл (упорядоченную структуру) или стекло (аморфную), сферическая симметрия локальной структуры, которой обладают свободные РЗЭ-ионы, будет нарушена из-за кристаллического поля и, следовательно, энергия этих свободных атомных состояний будет немного сдвигаться и далее разделяться на ряд состояний в зависимости от симметрии узлов внутри основной матрицы. Эти индуцированные электронные состояния называются штарковскими уровнями. На



рисунке 6 показано простое схематическое изображение расщепления электронной конфигурации  $4f^n$  [44].

**Таблица 1** – Электронная конфигурация некоторых РЗ-ионов в основном состоянии [44].

Ион	Количество электронов, n	$S = \sum_{i=1}^n s_i$	$L = \sum_{i=1}^n l_i$	$J = L - S, n < 7$ $J = L + S, n \geq 7$
$Ce^{3+}$	↑	1/2	3	5/2
$Sm^{3+}$	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2
$Eu^{3+}$	↑↑↑↑↑↑	3	3	0
$Gd^{3+}$	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2
$Tb^{3+}$	↑↓↑↑↑↑↑↑	3	3	6



**Рисунок 6** – Схематическое изображение расщепления электронной конфигурации  $4f^n$  свободного РЗ-иона при введении в кристалл [44]

Теоретически, связанные 4f-переходы между 4f-мультиплетами запрещены для электрического дипольного излучения из-за правила отбора Лапорта, которое требует, чтобы четность волновой функции начального и конечного состояний различалась. Однако, экспериментально 4f-электрон может быть легко возбужден в 4f-состояниях, и наблюдаются переходы, связанные с 4f-мультиплетами. Такой вывод приводит к так называемой, «загадке 4f-электронно-оптических спектров». На самом деле, состояния 4f не полностью экранированы замкнутыми оболочками  $5s^2$  и  $5p^6$ , поэтому, когда ионы РЗЭ встраиваются в кристаллы, они слабо подвержены влиянию электрических полей, создаваемых окружающими ионами, и будут испытывать в некоторой степени неоднородное электростатическое поле, а именно, статическое кристаллическое поле, создаваемое зарядами окружения (атомами, молекулами, ионами, радикалами) [45].

Кроме того, ионы РЗЭ подвержены воздействию колебаний кристаллической решетки (известными как фононы) из-за динамического кристаллического поля, которое индуцируется смещением соседних ионов из положения равновесия, и изменяет электрическое поле, испытываемое ионами РЗЭ. Следовательно, эти факторы возмущения вызовут смешение некоторых более высоких состояний, имеющих разную четность, с 4f-состояниями и создадут состояния, связанные с 4f-переходами. Такие типы вынужденных переходов называются электрическими дипольными переходами [44].

Магнитные свойства редкоземельных ионов определяются неспаренными электронами f-оболочки. Как правило, при комнатной температуре все РЗЭ, кроме скандия, иттрия, лантана, иттербия и лютеция, являются заведомо парамагнитными. Однако некоторые РЗЭ проявляют антиферромагнитное поведение при низких температурах и при дальнейшем охлаждении становятся ферромагнитными. РЗЭ являются магнитоанизотропными материалами, это означает, что их магнитные свойства зависят от направления, в котором они измеряются. С точки зрения электродинамики РЗ материалы обладают слабой

проводимостью, при этом их удельное сопротивление варьируется из-за их анизотропного характера [44].

В оптических свойствах РЗЭ-ионов доминируют излучательные переходы в 4f-состояниях. Например, в работе [42] исследовали оптические переходы различных трехвалентных ионов лантаноидов, внедренных в объемные кристаллы хлорида лантана ( $\text{LaCl}_3$ ). Поскольку влияние кристаллического поля слабое из-за эффекта электростатического экранирования, когда РЗЭ-ионы встраиваются в кристалл, спин-орбитальное взаимодействие между самими 4f-электронами является доминирующим. Итак, уровни энергии 4f-состояний РЗ-ионов слабо возмущены, и, скорее всего, общие оптические характеристики РЗЭ-ионов в большинстве твердых тел будут аналогичны характеристикам свободных ионов [44, 47].

Многие области, связанные с РЗЭ, от высоких технологий до медицины и здравоохранения, в основном полагаются на получение новых материалов с несколько иными оптическими свойствами. Например, локализованные  $4f^n$  в  $4f^n$ -переходы отвечают за уникальные оптические свойства РЗЭ-ионов, которые являются ключевыми компонентами в оптических волокнах, хранилищах данных, мощных лазерных системах, мониторах, энергоэффективных люминесцентных лампах, светоизлучающих элементах, диодах и биосенсорах [43, 49]. Они также играют важную роль в электронных устройствах, обеспечивающих современные цифровые технологии, которые окружают нас в повседневной жизни, таких как аудиовизуальное оборудование, фотографические и коммуникационные устройства [44, 49].

### **1.3. Изменение оптических свойств пленок под действием биомакромолекул**

Биосенсор – это аналитический инструмент, который при взаимодействии с биологически активным материалом или веществом преобразует оптический

сигнал, свидетельствующий о биохимическом и/или физико-химическом взаимодействии, в поддающийся количественной оценке электрический сигнал. Биосенсоры являются простым и дешевым оборудованием, имеют быстрое время отклика, минимальную предварительную обработку образцов и высокую производительность. Расширение исследований в этой области требует разработки новых материалов, более совершенных аналитических методов, а также улучшенных биосенсоров [50-54]. Некоторые потенциальные области применения биосенсоров – это сельскохозяйственные, садоводческие и ветеринарные анализы; анализ загрязнения воды и микробного загрязнения; клиническая диагностика и биомедицинские приложения; промышленные газы и жидкости; горные и токсичные газы; военная область [55-60].

Ключевые части биосенсорного устройства – это, во-первых, определенным образом упакованный материал, чувствительный к взаимодействию с биообъектами (биомакромолекулами, биоорганическими соединениями) и, во-вторых, электронное устройство, фиксирующее качественное или количественное наличие определенного вещества в пробе.

Рецептор распознает аналит, детектор считывает с него сигнал, преобразуя его в конечном итоге в электричество. Например, это может быть рН-электрод, кислородный электрод или пьезоэлектрический кристалл. Упрощенная схема биосенсора действует так, что биологически чувствительный элемент избирательно распознает конкретную биологическую молекулу посредством реакции, специфической адсорбции или другого физического или химического процесса, а детектор преобразует результат этого распознавания в полезный сигнал, который может быть количественно определен. Обычные системы преобразования бывают оптическими или электрохимическими; это разнообразие предлагает множество возможностей для адаптации биосенсоров для конкретных применений [55-60].

Для любого датчика скорость реакции и обратимость часто имеют первостепенное значение. Использование тонких пленок, обеспечивает простой

метод функционализации поверхностей электродов с использованием наногаммовых количеств материала. Различные методы могут давать высокоупорядоченные или аморфные пленки, обеспечивающие высокий уровень контроля окружающей среды и часто напоминающие среду внутри биомембран, тем самым помогая стабилизировать ферменты и белки.

Биосенсоры, изготовленные с использованием этих различных типов пленок, имеют высокую чувствительность, процессы, происходящие на их поверхности можно легко исследовать с помощью электронных, оптических или масс-чувствительных методов. Потенциал для использования этих устройств в приложениях для медицинской диагностики и мониторинга окружающей среды огромен. Текущий рынок биосенсоров составляет 5 млрд долларов в год. Около 85% от этого приходится на определение уровня глюкозы.

Характеристики биосенсоров зависят от их компонентов, среди которых матричный материал (биоматрица), то есть слой между распознающим слоем биомолекулы и преобразователем, играет решающую роль в достижении стабильности, чувствительности и срока годности биосенсора.

В последнее время наноструктуры и тонкие пленки оксида цинка вызвали большой интерес в качестве материалов для биосенсоров из-за их биосовместимости, химической стабильности, высокой изоэлектрической точки, электрохимической активности, высокой подвижности электронов, простоты синтеза различными методами и простота модификации поверхности. Исследования, проводимые на наноструктурах ZnO, показали связывание биомолекул в желаемой ориентации с ожидаемой конформацией и высокой биологической активностью, что привело к повышению чувствительности оптических характеристик. Кроме того, совместимость с технологией полупроводников на основе оксидов металлов для создания интегральных схем делает наноструктуры ZnO подходящими перспективными материалами для небольших интегрированных биосенсорных устройств [61].

В последнее десятилетие были предприняты интенсивные усилия по разработке оптических устройств на основе органических материалов. В разнообразном ряду органических материалов биоматериалы занимают особое место. Они часто обладают уникальными свойствами, которые нелегко воспроизвести в обычных органических или неорганических материалах. Кроме того, природные биоматериалы являются возобновляемым ресурсом и биоразлагаемы. Пожалуй, самый важный и известный биоматериал - это ДНК, полимерная молекула, несущая генетический код всех живых организмов. Молекулярная структура ДНК состоит из двух переплетенных нитей из связанных водородными связями пар оснований нуклеотидов (так называемая двойная спираль). Нуклеотиды состоят из азотистого основания, молекул сахара (дезоксирибозы) и фосфатной группы. Ширина двойной спирали составляет около двух нанометров, а длина молекулы ДНК зависит от количества пар оснований (около трети нанометра на пару оснований). Синтез или манипулирование молекулами ДНК физическими и химическими средствами может привести к образованию разнообразных структур в наномасштабе. Возможные применения включают, например, сборку молекулярных электронных устройств, наноразмерную робототехнику, вычисления на основе ДНК. Синтетическая ДНК также является предпочтительным материалом для фундаментальных исследований электронных процессов, возникающих в результате взаимодействия молекул ДНК со светом. Также молекулы ДНК в последнее время находят широкое применение в качестве матриц для создания на ее основе композитных материалов. ДНК является природным полимером, обладающим большим количеством сайтов связывания и уникальными свойствами, такими как самосборка, что позволяет создавать различные композитные материалы с биомолекулами и металлами [62-64].

В литературе нами не было найдено данных по исследованию влияния малых количеств ДНК на оптические свойства пленок оксида цинка, такие как

спектры пропускания, величина запрещенной зоны и ультрафиолетовая люминесценция.

ДНК может связываться с различными материалами, такими как белки, лекарства, металлические и полупроводниковые наночастицы, углеродные материалы, молекулы флуоресцентных красителей и ионы металлов, в том числе лантаноидов [65-71].

## **1.4. Методология получения пленок оксида цинка и методы исследования их оптических и структурных свойств**

### **1.4.1. Синтез тонких пленок**

Тонкие пленки широко используются для многих приложений, таких как оптическое покрытие, электронные компоненты, хранение данных, наноразмерная оптоэлектроника (например, источники света), межкомпонентные соединения, в биосенсорике, а также в качестве люминофоров для технологий освещения и отображения [72]. Подготовка тонких пленок, особенно для наноразмерной оптики, осуществляется разнообразными способами, такими как импульсное лазерное осаждение [73], ионная имплантация [74], распыление [75], химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) [76], электронно-лучевое напыление [77], электроосаждение [78] и метод золь-гель синтеза. Среди всех различных методов осаждения тонких пленок золь-гель процесс и техника нанесения на вращающуюся подложку (спин-коатинг) были использованы для изготовления образцов тонких пленок, используемых в этой работе.

**Метод золь-гель синтеза.** Тонкие пленки ZnO в SiO<sub>2</sub> или ZnO с ионами лантаноидов в SiO<sub>2</sub> могут быть получены с использованием большинства методов осаждения тонких пленок, упомянутых выше. Например, распыление [79-82], ионная имплантация [83], химическое осаждение из паровой фазы [84] и золь-гель процесс использовались различными группами для осаждения тонкопленочных

образцов полупроводниковых нанокристаллов и редкоземельных ионов [85-91]. Большинство этих методов осаждения тонких пленок представляют собой сложные процессы, требующие больших производственных систем. Например, такие методы осаждения, как распыление и ХОГФ, основаны на использовании плазмы и требуют сложных систем ее генерации. Помимо генерации плазмы, напыление проводится в вакуумной среде, что еще больше усложняет этот метод [92]. Более того, с помощью методов осаждения, таких как распыление и ионная имплантация, обычно получают нестехиометрические материалы. Среди вышеупомянутых методов нанесения способ «золь-гель» синтеза является предпочтительным методом получения тонких пленок из-за его различных преимуществ, которые перечислены ниже.

1. Низкая стоимость. Для синтеза пленок золь-гель методом используется распространенное недорогое оборудование, не требующее сложных настроек, таких как вакуумные, плазменные или высокотемпературные инструменты. Стоимость химикатов и оборудования для золь-гель процесса сравнительно невысока, поскольку взаимодействие компонентов (реакционной смеси) в процессе синтеза золь-гель методом в основном осуществляется при комнатной температуре и атмосферном давлении [92-95]. Уплотнение образца из геля в твердую пленку требует отжига при высоких температурах, например, с использованием термической печи или иного оборудования для быстрого термического отжига.

2. Возможность управления составом материала. В синтезе золь-гель методом изготовление образца происходит на молекулярном уровне, так как золь готовится путем смешивания химических простых химических соединений, катализатора и растворителя. Это обеспечивает большую гибкость и простой контроль концентрации материала, а также добавок во время изготовления образца. В частности, добавление солей различных элементов в реакционную смесь позволяет получать пленки с контролируемым массовым содержанием



допанта. Это отличительная черта синтеза золь-гель методом, которую труднее контролировать другими методами получения тонких пленок [94-96].

3. **Стехиометрия материала.** Как упоминалось выше, золь-гель процесс - это процесс на молекулярном уровне, так как золь получают путем смешивания химических предшественников, катализатора и растворителя. Химические вещества вступают в реакцию с образованием требуемого материала, образуя связи в результате реакций гидролиза и конденсации. Таким образом, золь-гель процесс обеспечивает чрезвычайно гомогенные и стехиометрические пленки, поскольку это процесс изготовления молекулярных образцов [92, 94, 97, 98].

4. **Большая площадь и однородность.** Золь-гель процесс по сути представляет собой процесс конденсации компонентов раствора с последующим удалением растворителей в процессе термического отжига. Таким образом, при соответствующих количествах прекурсора можно легко осаждать большую площадь образца с однородной толщиной за один цикл изготовления с использованием золь-гель процесса. При массовом производстве это дает возможность получать материалы на подложках разных размеров без потери качества пленки [94, 95, 97].

**Метод спин-коатинга.** Данный метод используется для создания тонкопленочных покрытий (в нанометровом диапазоне) на подложках путем капания раствора, содержащего требуемый материал покрытия, на подложку во время ее вращения [99]. Он состоит из четырех этапов [99]:

1. **Нанесение:** вещество растворяют в подходящем растворителе и наносят на основу.

2. **Раскрутка:** субстрат ускоряется до начальной скорости вращения, и раствор смачивает поверхность, образуя покрытие толщиной в несколько нанометров.

3. **Отжим:** скорость отжима увеличивается, в результате чего раствор отбрасывается от подложки под действием центробежных сил вращения.

4. Испарение: оставшийся раствор растекается по субстрату и начинает испаряться. Удаляется только растворитель, остается материал покрытия.

Центростремительная сила вместе с поверхностным натяжением раствора обеспечивает его равномерное растекание, а испарение приводит к тому, что материал покрытия остается на подложке. Параметры, которые влияют на качество пленочного покрытия, - это начальная концентрация раствора, выбор материала растворителя, материала подложки и скорости вращения. Более высокая концентрация раствора и более низкая скорость вращения увеличивают толщину пленки [95]. Для суспензий наночастиц однородность тонкой пленки также зависит от агрегации частиц в растворе.

Покрытие центрифугированием на очень низких скоростях помогает на высоких уровнях наноразмерного порядка. Толщина пленки и скорость задаются соотношением:

$$h \sim \omega^{-1/2} \eta^{1/3} c_0 \quad (2)$$

где  $h$  - толщина пленки,  $\eta$  - вязкость (Па·с),  $\omega$  (об/мин) - скорость вращения и  $c_0$  - концентрация раствора [100, 101].

### **1.5. Исследования оптических и структурных характеристик полупроводников**

*Люминесцентная спектроскопия.* Люминесценция - это свойство материалов испускать фотоны после внешнего возбуждения. Если внешнее возбуждение состоит из фотонов, процесс называется фотолюминесценцией (ФЛ). Другие механизмы возбуждения включают в себя электронные пучки (катодолюминесценция), электрические поля и токи (электр люминесценция) и частицы высокой энергии (радиолюминесценция).

В процессе фотолюминесценции электроны переходят в более высокие энергетические состояния. Эти электроны обычно подвергаются различным релаксационным процессам, а в некоторых случаях фотоны могут переизлучаться.

Период между поглощением и излучением может быть чрезвычайно коротким: от фемтосекундного режима до миллисекунд.

Существуют различные методы регистрации ФЛ, включая спектроскопию возбуждения фотолюминесценции и фотолюминесценцию с временным разрешением. Спектроскопия фотолюминесценции - это метод, при котором излучение детектируется как функция энергии возбуждающего фотона. А с временным разрешением - это метод, при котором образец возбуждается световым импульсом, а затем измеряется затухание фотолюминесценции во времени.

При исследовании ФЛ-свойств полупроводников полупроводник возбуждается источником света, который дает фотонам энергию, превышающую энергию запрещенной зоны.

Регистрация ФЛ обычно используется для исследования квантовых точек, где полупроводниковые зоны квантованы, а излучательные переходы могут происходить из возбужденных состояний зоны проводимости, если расстояние между уровнями больше, чем энергия фононов.

В случае оптически активных центров (таких как редкоземельные элементы) ФЛ позволяет изучать активацию и спектральные свойства этих центров в конкретном веществе, а также свойства переноса от/к веществу.

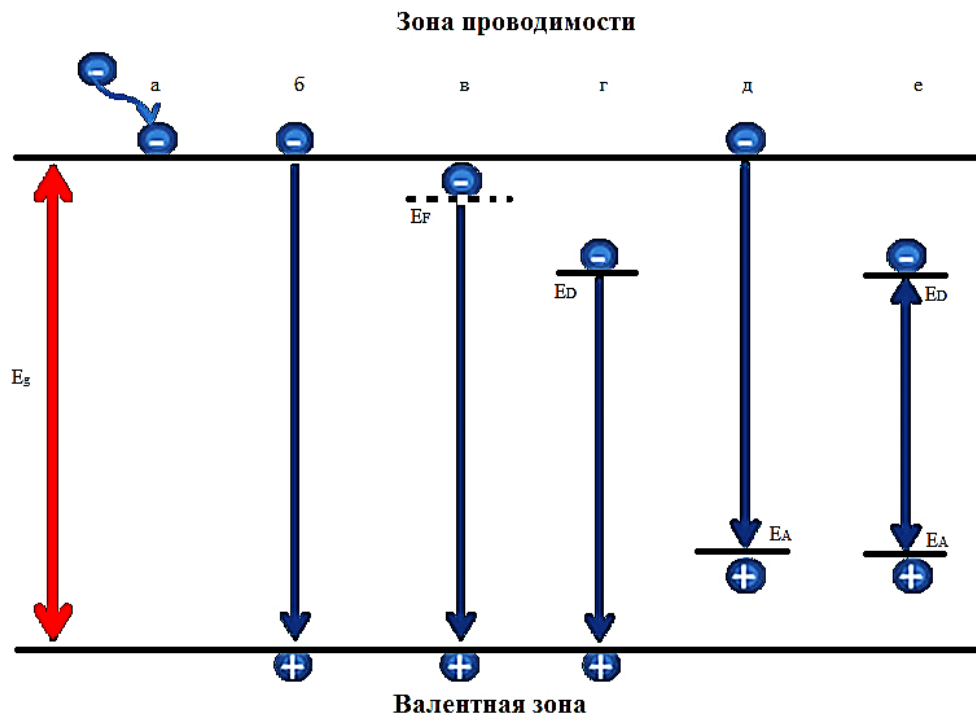
**Люминесценция полупроводников.** Процесс люминесценции начинается, когда образец оптически возбужден. В случае полупроводников пары свободных носителей (электронов и дырок) создаются в зоне проводимости и валентной зоне соответственно, когда полупроводник возбуждается, обеспечивая соответствующий источник, энергия ( $h\nu$ ) больше, чем запрещенная зона ( $E_g$ ) полупроводника. Поскольку избыточная энергия ( $h\nu - E_g$ ) может быть выражена через тепловую энергию (кТ), генерируемые свободные носители будут иметь более высокую тепловую энергию, поэтому они не будут находиться в равновесии с решеткой. Следовательно, электроны и дырки должны терять энергию, чтобы достичь теплового равновесия, путем быстрой и безызлучательной релаксации,

обычно передавая некоторую энергию решетке, в низшие колебательные состояния на крайних точках проводимости и валентной зоны. Такой процесс релаксации называется термализацией. Однако эти термически релаксированные электронно-дырочные пары все еще не являются энергетически стабильными. В результате такой нестабильности они будут далее релаксировать за счет излучательной рекомбинации и испускания люминесценции. Каждая пара электрона и дырки, где у них есть электрические противоположные заряды, может быть электростатически связана на несколько мэВ из-за их взаимного кулоновского взаимодействия, образуя квазичастицу, называемую экситоном. Такое небольшое количество энергии связи называется энергией связи экситона. Экситон является пространственно делокализованным состоянием и может свободно перемещаться по кристаллу материала из-за его электрически нейтрального свойства [102-105].

В общем, свободные экситоны могут быть созданы как в чистых, так и в легированных полупроводниках и могут быть связаны с любым минимумом потенциала, существующим в запрещенной зоне полупроводника. Такие минимумы создаются примесями или дефектами. В реальном полупроводниковом (номинально нелегированном) материале в кристаллической решетке неизбежно присутствуют дефекты, создающие собственные точечные или структурные дефекты, такие как вакансии, дислокации и междоузлия. С этими дефектами можно обращаться как с намеренно введенными атомами легирующей примеси, поскольку и те, и другие будут создавать локализованные состояния в запрещенной зоне полупроводников. Эти состояния могут действовать как доноры или акцепторы в зависимости от их физических свойств, а уровни энергии, связанные с этими индуцированными локализованными состояниями, обозначаются как  $E_D$  и  $E_A$  для донора и акцептора соответственно. Следует отметить, что доноры и акцепторы могут быть как нейтральными, так и заряженными [102-105].

Свободный экситон может объединяться с одним из этих состояний посредством обменного взаимодействия между дефектом (примесью или дефектом) и частицей (электроном или дыркой) свободного возбуждения и локализоваться вокруг дефекта, создавая различные экситонные комплексы. Например, связанный с нейтральным донором экситон образуется, когда он связан с нейтральным донором, а экситон, связанный с ионизированным донором, образуется, когда задействован ионизированный донор, и так далее. Нейтральный донор состоит из положительного иона и связанного электрона, обеспечивающего притягивающий потенциал для захвата экситона. В 1958 году такая система из четырех тел была впервые предложена Лампертом и Москаленко [106]. Обычно экситонные элементы доминируют над оптическими свойствами полупроводниковых материалов, где процессы оптического поглощения и излучения в значительной степени зависят от создания и излучательной рекомбинации экситонов [102, 105].

Однако, когда полупроводник с шириной запрещенной зоной  $E_g$  надлежащим образом возбужден и образовавшиеся свободные носители термически релаксированы, может одновременно возникнуть ряд излучательно-экситонных переходов, которые вызывают различные оптические излучения. Процесс термализации, а также некоторые из этих различных экситонных переходов схематично показаны на рисунке 7. Следует отметить, что излучательная рекомбинация связанного экситона в локализованное состояние генерирует фотоны, которые менее энергичны, чем фотоны, произведенные рекомбинацией свободного (не локализованного) экситона. Разность энергий этих рекомбинаций дает энергию локализации (связи) экситона, которая зависит от природы состояния [101]. В случае донора это означает, что разные доноры имеют разные и характерные энергии локализации.



**Рисунок 7** – Схематическое изображение, демонстрирующее процесс релаксации и различные возможные излучательные рекомбинации в полупроводнике, когда он возбуждается энергией, превышающей ширину запрещенной зоны: (а) – процесс термализации свободных носителей; (б) – межзонный переход; (в) – переход свободного экситона; (г) – переход донора в свободную дырку; (д) – переход свободного электрона в акцептор; (е) – переход донорно-акцепторной пары [101]

Межзонный переход обычно происходит при энергиях, равных или немного превышающих из-за тепловой энергии энергию запрещенной зоны полупроводника, как показано процессом (б) на рисунке 7. Этот тип перехода можно четко наблюдать в объемных кристаллах с очень высокой чистотой, где связанные экситоны не являются доминирующими, особенно при высоких температурах, поскольку связанные экситоны будут термически диссоциировать на свободные носители.

Переход в свободный экситон происходит при несколько меньшей энергии, чем энергия запрещенной зоны, где разность энергий составляет энергию связи экситона. Эмиссия свободного экситона становится очевидной при повышении температуры, поскольку связанные экситоны будут иметь достаточно энергии для выхода из своих локализованных состояний. Однако из-за эффекта расщепления

энергетической полосы кристаллического материала можно спектрально детектировать ряд различных эмиссий свободных экситонов. Например, валентная полоса в ZnO разделена на три различных подполосы, помеченные ранее в разделе 1.1.1. *a*, *b*, *c*, из-за кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия. Таким образом, могут происходить три различных перехода свободных экситонов на основе соответствующего поддиапазона валентности.

Для исследования структуры поверхности тонких пленок наиболее эффективными методами являются сканирующая электронная микроскопия СЭМ и атомно-силовая микроскопия АСМ.

***Сканирующая электронная микроскопия.*** Сканирующий электронный микроскоп – это тип электронного микроскопа, который создает изображения образца путем сканирования его поверхности сфокусированным пучком электронов. Электроны взаимодействуют с атомами в образце, производя различные сигналы, которые могут быть обнаружены и проанализированы для извлечения информации о топографии и составе поверхности образца.

Типы сигналов, производимых СЭМ, включают вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, характеристическое рентгеновское излучение, свет (катодолюминесценция), ток образца и прошедшие электроны. Наиболее распространенный режим визуализации обнаруживает вторичные электроны, испускаемые атомами, возбужденные электронным пучком. Поскольку сигнал является результатом взаимодействия электронного луча с атомами на поверхности образца или вблизи нее (после нескольких столкновений вторичные электроны не могут покинуть образец), очень важна площадь поверхности, «видимая» электронным лучом. Следовательно, контраст во вторичном электронном изображении создается за счет резких деталей и наклона поверхности образца.

Обратно рассеянные электроны – это электроны пучка, которые отражаются от образца за счет упругого рассеяния. Они часто используются в аналитических СЭМ вместе со спектрами, полученными на основе характеристических

рентгеновских лучей, поскольку интенсивность сигнала обратно рассеянных электронов сильно зависит от атомного номера ( $Z$ ) образца. Изображения обратно рассеянных электронов могут предоставить информацию о распределении различных элементов в образце.

Характерные рентгеновские лучи испускаются, когда электронный луч удаляет электрон внутренней оболочки из образца, заставляя электрон с более высокой энергией заполнять оболочку и выделять энергию. Эти характерные рентгеновские лучи используются для определения состава и измерения содержания элементов в образце.

Увеличение в СЭМ можно контролировать в диапазоне до 6 порядков, от 10 до 500 000 раз. В отличие от оптических и просвечивающих электронных микроскопов, увеличение изображения в СЭМ не зависит от оптической силы линзы объектива. СЭМ могут иметь конденсатор и линзы объектива, но их функция заключается в фокусировке луча в точке, а не в изображении образца.

Если предположить, что экран дисплея имеет фиксированный размер, большее увеличение происходит за счет уменьшения размера раstra на образце и наоборот. Из-за очень узкого электронного луча микрофотографии СЭМ имеют большую глубину резкости, что дает характерный трехмерный вид, полезный для понимания морфологии поверхности образца.

***Атомно-силовая микроскопия.*** Атомно-силовая микроскопия – это метод, позволяющий анализировать морфологию относительно плоских поверхностей и извлекать качественную и количественную информацию. Чувствительным элементом АСМ-микроскопа является кантилевер – кремниевый зонд с радиусом кривизны около 10 нм находящийся в контакте с поверхностью образца в процессе измерений. Когда игла приближается к поверхности, силы между иглой и образцом приводят к отклонению кантилевера. Обычно отклонение измеряется с помощью лазерного сигнала, отраженного от верхней поверхности кантилевера на матрицу фотодиодов. Другие аналогичные методы включают оптическую интерферометрию, емкостное зондирование или пьезорезистивные кантилеверы



АСМ. В большинстве случаев используется механизм обратной связи для регулировки расстояния между зондом и образцом, поддерживая постоянную силу между ними. Это позволяет избежать возможных повреждений кантилевера в результате столкновения с поверхностью.

Для получения топографической информации АСМ может работать в основном в двух режимах: статическом (контактном) и динамическом (полуконтактном «tapping mode») режиме, когда кантилевер вибрирует над поверхностью, близкой к своей резонансной частоте. Взаимодействие с поверхностью вызывает уменьшение амплитуды колебаний, позволяя получать изображение поверхности, формируемое на основе движения кантилевера в процессе обратной связи, необходимой для поддержания постоянной амплитуды. Этот метод сводит к минимуму риск повреждения поверхности и наконечника по сравнению с контактными режимами.

И 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, он может дать точное измерение шероховатости поверхности [103].

### *Заключение*

Обзор научных работ по тематике данной диссертации показал, что взаимодействие допантов, таких как лантаноиды, наноструктуры на тонкие пленки оксида цинка изучено недостаточно. Также не исследовано воздействие биомакромолекул на гибридные тонкие пленки оксида цинка. Между тем, данный вопрос является одним из основных при решении задач по созданию чувствительных элементов биосенсоров и потому представляет важное практическое значение.

На сегодняшний день наиболее эффективными и перспективными методами исследования оптических и структурных характеристик наноструктурных материалов являются абсорбционная и флуоресцентная спектроскопии и атомно-

силовая и сканирующая электронная микроскопии. Поэтому цель данной работы заключалась в получении многокомпонентных пленок на основе оксида цинка и определении их структурных и оптических характеристик в исходном состоянии и под действием биомакромолекул.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1. Приготовление тонких пленок оксида цинка методом золь-гель синтеза

В связи с положительными качествами и характерными особенностями процесса золь-гель синтеза образцы ZnO в SiO<sub>2</sub> и ZnO в SiO<sub>2</sub>, допированные ионами Gd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> и углеродными наноструктурами, были получены данным методом.

В работе было изготовлено 5 различных типов образцов методом золь-гель синтеза, и они перечислены ниже:

1. Нанокристаллы ZnO, включенные в матрицу SiO<sub>2</sub> (ZnO:SiO<sub>2</sub>)
2. Ионы Gd<sup>3+</sup> и ZnO, включенные в матрицу SiO<sub>2</sub> (ZnO:SiO<sub>2</sub>:Gd<sup>3+</sup>)
3. Ионы Tb<sup>3+</sup> и ZnO, встроенные в матрицу SiO<sub>2</sub> (ZnO:SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>)
4. Ионы La<sup>3+</sup> и ZnO, включенные в матрицу SiO<sub>2</sub> (ZnO:SiO<sub>2</sub>:La<sup>3+</sup>)
5. Детонационные наноалмазы и ZnO, включенные в матрицу SiO<sub>2</sub> (ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА).

Процесс формирования золь основан на кислотном гидролизе тетраэтилортосиликата (ТЭОС):



За гидролизом следует процесс поликонденсации с образованием силоксановых связей.

Растворы ТЭОС имеют способность к растеканию по поверхности подложки.

Пленкообразующий раствор готовили путем последовательного добавления спиртовой смеси ТЭОС к растворам солей нитрата цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и нитрата гадолиния/лантана/тербия Ln<sup>3+</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O при температуре 60-70 °С. В качестве катализатора гидролиза ТЭОС была добавлена соляная кислота (HCl). Молярное соотношение CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>: ТЭОС: HCl составляло 40:2:1.

Отношение допированного иона  $\text{Ln}^{3+}$ , определяемое  $[\text{Ln}]/[\text{Ln}+\text{Zn}]$ , варьировали в диапазоне 0.1-33% масс.

Аналогичным образом были синтезированы образцы  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{ДНА}$ . Образцы детонационного наноалмаза были получены в ADAMAS NANO (США). Характерный размер первичных частиц ДНА составляет  $(10\pm 2)$  нм.

На этапе формирования пленки  $\text{ZnO}$ , структурированной на наноуровне, 10 мл смеси водного раствора  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , смешивали с различными объемами (1-8 мл) суспензии наноалмазов (2 мг/мл). Добавляли раствор аммиака, чтобы отрегулировать pH раствора (10.5). Концентрация нитрата цинка составляла 0.025 М.

Созревание пленкообразующих растворов происходило при выдерживании золь в закрытой емкости при комнатной температуре. После созревания золь получившийся раствор объемом 200 мкл наносили на стеклянные подложки размером 20x20 мм, которые были обработаны последовательно в ацетоне, спирте и деионизованной воде под действием ультразвука, методом спин-коатинга со скоростью вращения 3000 об/мин в течение 30 с на центрифуге MiniSpin (Eppendorf, Германия). Для завершения процесса окисления и удаления органических остатков используемых прекурсоров подложки подвергались сушке при температуре 100 °С в течение 20 мин с последующим отжигом при 380-400 °С три часа в муфельной печи ЭКПС-10 (Россия). В результате получали пленки требуемой прозрачности и толщины.

Другая партия образцов, а именно, допированные тонкие пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  с ДНК и биомакромолекулами, были получены методом спин-коатинга:

Навеску лиофилизованной ДНК (3 мг/мл) из тимуса теленка (Sigma-Aldrich Co.) обрабатывали ультразвуком на сонификаторе Branson 1510 (США) на частоте 42 кГц в течение 40 мин в 0.1 М растворе NaCl (ХЧ, «Химмед», Россия). Растворы ДНК в концентрациях от  $10^{-4}$ - $10^{-12}$  мг/мл получали последовательным разбавлением раствором 0.1 М NaCl.

Навеску лиофилизованного сывороточного альбумина человека САЧ (Sigma-Aldrich Co.) растворяли в 0.1 М растворе хлорида натрия так, чтобы исходная концентрация белка была  $10^{-6}$  М. Затем последовательным разбавлением 0.1 М раствором хлорида натрия получали более низкие концентрации белка вплоть до  $10^{-12}$  М.

Миоглобин растворяли в воде от концентраций  $10^{-4}$  М до  $10^{-13}$  М методом последовательного разбавления. Далее к образцам добавляли 20 мкл ДНА, взвешенных в дистиллированной воде постоянной концентрации (2 мг/мл).

Тетрафенилпорфирин растворяли в хлороформе до концентрации  $10^{-4}$  М, затем к образцу добавляли 20 мкл ДНА в концентрации 2 мг/мл.

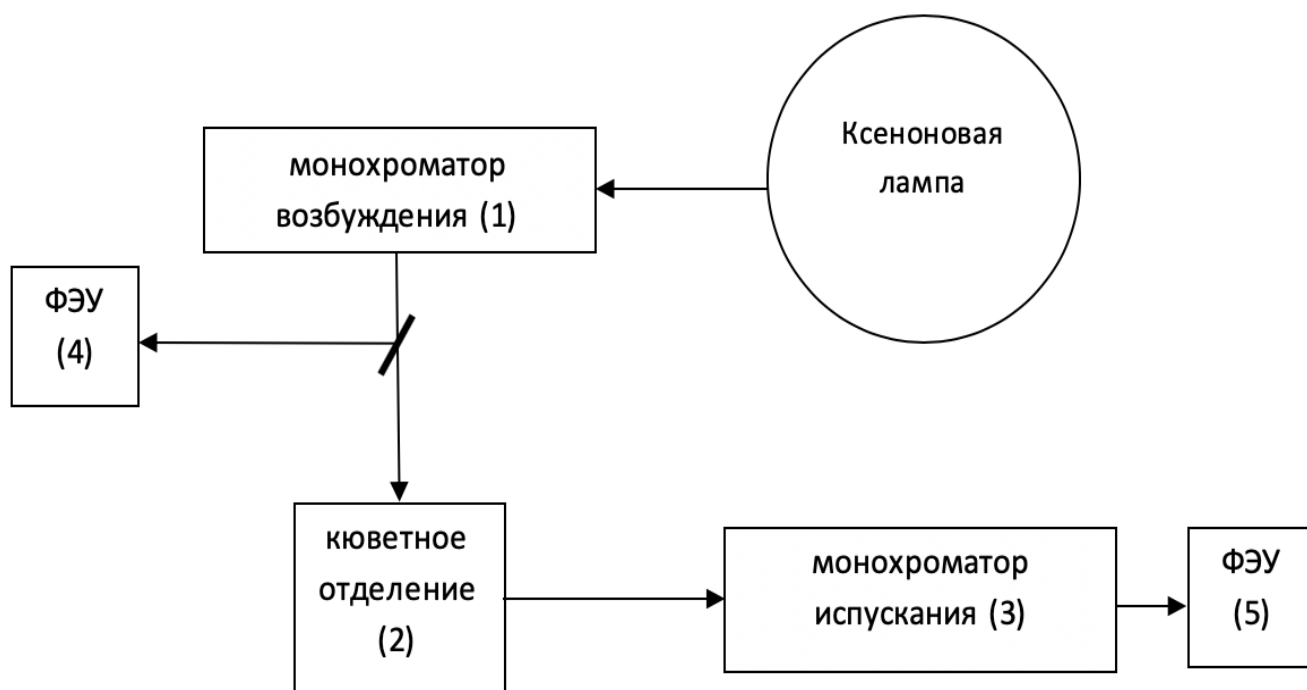
Растворы САЧ, ДНК миоглобина и порфирина в количестве 0.05 мл наносили методом спин-коатинга на стеклянные подложки (20x20 мм), содержащие пленки  $ZnO:SiO_2$ , при скорости вращения подложки 2000 об/мин. Процесс нанесения осуществляли на установке, собранной в лаборатории на основе центрифуги «Элекон» ЦЛМН-Р10-02 (Россия).

## **2.2. Аппаратура и приборы, используемые для оптических и структурных исследований наноструктурированных поверхностей**

### **2.2.1. Оптические характеристики**

*Измерение характеристик тонких пленок.* Измерение люминесценции образцов настоящей работы проводили с использованием спектрофлуориметра RF-5301pc фирмы Shimadzu (Япония). Спектрофлуориметр использовался для измерения спектров излучения ФЛ и возбуждения ФЛ образцов тонких пленок. Источником излучения спектрофлуориметра RF-5301pc является ксеноновая лампа с мощностью 150 Вт. Ксеноновая лампа имеет широкополосное излучение от 200 до 900 нм, поэтому для выбора света с желаемой длиной волны спектрофлуориметр оснащен монохроматором с дифракционной решеткой.

Спектрофлуориметр также поставляется с модулем отсека для образцов, который может содержать либо тонкую пленку, либо жидкий образец. Интенсивность излучения образца регистрируется при комнатной температуре с помощью детектора на фотоэлектронных умножителях (ФЭУ), и аналогично возбуждению используется эмиссионный монохроматор с дифракционной решеткой, который устанавливается перед ФЭУ для обнаружения излучения определенных длин волн. Дифракционные решетки в обоих монохроматорах могут выбирать длины волн света с разрешением 1 нм в диапазоне от 200 до 950 нм. Однако ограничивающим фактором является детектор ФЭУ, который работает в диапазоне длин волн от 250 до 900 нм. Принципиальная схема RF-5301pc показана на рисунке 8.



**Рисунок 8** – Блок-схема спектрофлуориметра RF-5301pc

Монохроматор возбуждения (1) изолирует полосу определенной длины волны от света ксеноновой лампы для получения возбуждающего света. Поскольку более яркий возбуждающий свет способствует более высокой

чувствительности спектрофотометра монохроматор возбуждения содержит дифракционную решетку с большой апертурой для сбора максимально возможного количества света. Держатель кювет (2) удерживает кювету или подложку с образцом. Эмиссионный монохроматор (3) избирательно принимает флуоресценцию, излучаемую образцом и его фотоумножитель измеряет интенсивность флуоресценции. Этот монохроматор имеет дифракционную решетку, размер которой такой же, как у монохроматора возбуждения, для сбора максимально возможного количества света. Трубка фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) (4) предназначена для контроля. Как правило, ксеноновые лампы, используемые в спектрофотометрах характеризуются очень высокой интенсивностью излучения и непрерывным спектром излучения. Однако их склонность к нестабильному световому излучению приводит к более сильному сигналу шум, если не предусмотрены меры противодействия. Кроме того, неоднородность спектра излучения или ксеноновой лампы и в характеристиках спектральной чувствительности ФЭУ (эти критерии обычно называются функциями прибора) вызывает искажение спектра. Чтобы преодолеть эти факторы, ФЭУ (4) отслеживает часть возбуждающего света и подает результирующий к фотоумножителю (5) для флуоресцентного сканирования (эта схема называется источником света компенсационной системы).

В данной работе образцы возбуждали светом при длинах волн  $\lambda_{ex} = 260, 280, 300, 330$  нм. Данные длины волн были выбраны в связи с тем, что: 260 нм – длина волны возбуждения оксида цинка, 280 нм – биомакромолекул; 300 и 330 нм – длина волны возбуждения РЗЭ. Измерения каждого образца проводились не менее 15 раз в течение 7 дней. Данные измерения важны для оценки погрешности и подтверждения высокой стабильности образцов.

Дифракционная решетка в монохроматоре возбуждения выбирает нужную длину волны из широкополосного излучения ксеноновой лампы, которая затем направляется в отсек для возбуждения образца.

Чтобы обеспечить согласованность и точность всех измерений, перед различными измерениями в этой работе были предприняты определенные меры предосторожности. Например, чтобы гарантировать, что интенсивность излучения ксеноновой лампы будет стабильной, перед измерениями прибор для прогрева включали на 30 мин.

Кроме того, для проверки калибровки монохроматора возбуждения, монохроматора излучения и системы спектрофлуориметра во время каждого измерения проводилось сканирование ксеноновой лампы с максимальной интенсивностью возбуждения при 467 нм. Также, при измерении различных образцов в этой работе размер щели монохроматоров оставался одинаковым для всех измерений и составлял 3 и 5 нм.

Спектры пропускания получали с помощью спектрофотометра RF-5300pc фирмы Shimadzu (Япония) в видимой и ультрафиолетовой областях. Принципиальная схема работы схожа с рисунком 8. Основной принцип этого метода состоит в том, что на образец направляют монохроматический свет и анализируют отраженный или прошедший свет. Измерения коэффициента пропускания выполняются при нормальном падении света.

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.

Данные исследования нужны для высокоточного определения оптических свойств полупроводниковых материалов, чем является оксид цинка, РЗЭ-ионов, к которым относятся ионы лантаноидов, используемые в качестве допантов к



пленкам оксида цинка, наноалмазов, которые также являются допантами и биомакромолекул, взаимодействие с которыми влияет на свойства пленок.

**Оценка погрешности.** В настоящей работе была проведена оценка погрешности эксперимента согласно работам [107, 108].

Среднее отклонение рассчитывали по формуле:

$$d = 1/n [ |x_1 - \bar{x}| + |x_2 - \bar{x}| + |x_3 - \bar{x}| + \dots + |x_n - \bar{x}| ] \quad (3)$$

Относительное среднее отклонение находили, как  $(d / \bar{x}) * 100\%$

Стандартное отклонение, выражающее воспроизводимость метода, которым были получены результаты, рассчитывали по следующей формуле:

$$s^2 = [ (x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2 ] * 1 / (n - 1) \quad (4)$$

Соответственно, среднее стандартное отклонение находили по формуле:

$$s_n = (s / \bar{x}) * 100\% \quad (5)$$

Среднее стандартное отклонение, рассчитанное для положения максимума полосы ультрафиолетовой люминесценции композитных пленок ZnO не превышает 0.2%, а для интенсивности люминесценции не превышает 11%.

### 2.2.2. Структурно-морфологические характеристики

В работе структурная информация и морфологические характеристики были получены с помощью различных микроскопов, таких как атомно-силовая микроскопия (АСМ) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Морфологию синтезированных тонких пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Ln}^{3+}$  и при добавлении ДНК исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM-JEOL 700F) с ускоряющим напряжением 15 кэВ. Использовался наиболее распространенный режим визуализации отслеживания вторичных электронов с низкой энергией (<50 эВ). Из-за своей низкой энергии эти электроны возникают в пределах нескольких нанометров от поверхности. Электроны обнаруживаются сцинтилляционным фотоумножителем, и результирующий сигнал преобразуется в двумерное распределение интенсивности, которое можно просмотреть и сохранить в виде цифрового изображения. Этот процесс основан на растровом сканировании первичного луча. Яркость сигнала зависит от количества вторичных электронов, достигающих детектора. Если пучок входит в образец перпендикулярно поверхности, то активированная область однородна относительно оси луча и некоторое количество электронов «убегает» изнутри образца. По мере увеличения угла падения расстояние «убегания» одной стороны луча будет уменьшаться, и будет испускаться больше вторичных электронов. Таким образом, крутые поверхности и кромки, как правило, ярче, чем плоские поверхности, что приводит к четкому трехмерному изображению. Используя этот метод, возможно разрешение 1 нм.

Исследования морфологии поверхности и значения шероховатости поверхности образцов  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{ДНА}$  и при добавлении ДНК проводили с применением «полуконтактной» колебательной методики атомно-силовой микроскопии (P4-SPM-MDT) с помощью нанолаборатории Ntegra Terma (NT-MDT, Россия). 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. Анализ изображений образцов, дает информацию о взаимодействии пленок оксида цинка с его допантами и биомакромолекулами, выявляя модификацию поверхности.

Таким образом, для изучения и исследования образцов применялась флуоресцентная и абсорбционная спектроскопия, благодаря которой возможно изучить оптические характеристики материалов, такие как: коэффициент пропускания, интенсивность флуоресценции, ширина запрещенной зоны и т.д. Все эти компоненты и охарактеризовывают материалы, используемые в диссертации.

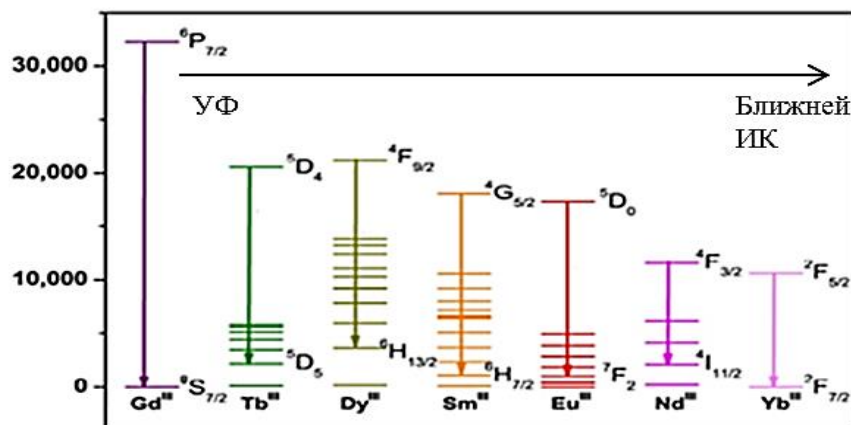
Выявление структурных характеристик тонких пленок оксида цинка с допантами реализуется с помощью атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопией. Данная микроскопия направлена на исследования структуры и рельефа поверхности образцов, для подтверждения модификации поверхности.

### ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ. ВЛИЯНИЕ БИОМАКРОМОЛЕКУЛ

Как уже упоминалось выше, оксид цинка ZnO представляет собой полупроводник n-типа, который широко исследуется в качестве недорогого прозрачного проводящего материала для оптоэлектроники, солнечных элементов, биосенсорики. Создание материала с включением ионов лантаноидов на основе оксида цинка может добавить управления оптическими характеристиками.

В этой главе представлены результаты исследований свойств пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>, допированных ионами Gd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, которые были получены методом золь-гель синтеза.

Хорошо известно, что ионы лантаноидов люминесцируют в УФ-, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Схема электронных переходов ионов лантаноидов приведена на рисунке 9 [109].



**Рисунок 9** – Основные электронные переходы некоторых ионов лантаноидов [109]

В работе было изучено влияние биомакромолекул на свойства пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>, допированных ионами Gd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>. Концентрации допантов брали от 0.1 до 33 % масс. Но в разделах 3.1.-3.5. представлены концентрации, которые показали значимый эффект в ходе оптических исследований.

В разделах 3.1.-3.3. обсуждаются результаты морфологических исследований методами СЭМ, позволяющими визуализировать структуру поверхности пленки с разрешением 0.1 мкм и 0.5 мкм, соответственно.

Свойства пленок исследовали методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. В следующих разделах будут представлены результаты исследования оптических свойств пленок ZnO, легированных РЗЭ. Под «базовыми» оптическими свойствами мы подразумеваем те свойства, которые характеризуют «объемную» природу пленок (запрещенная зона, оптические константы и т.д.). Допирование материала может существенно изменить его оптические свойства.

### **3.1. Допирование пленок ZnO:SiO<sub>2</sub> ионами гадолиния**

С точки зрения прикладной и теоретической оптики большой интерес представляет УФЛ наноструктур ZnO, максимум положения которой располагается в области приблизительно 350-360 нм, меняя свое положение в зависимости от размера наноструктур, их состава и от влияния среды - физических характеристик адсорбированных на их поверхности молекул. Возникновение полосы УФЛ объясняется рекомбинацией экситонов, причем ее ширина может увеличиваться из-за наличия примесей, определяющих возникновение множества экситонов со слабо различающимися энергиями связывания [110-114].

В области биосенсоров разработка таких материалов также крайне важна. Узкая интенсивная полоса УФЛ ZnO может послужить основой для разработки чувствительных элементов с увеличенным параметром «сигнал/шум», стать основой для высокочувствительных биосенсорных элементов для быстрой количественной регистрации биомолекул, в силу присущему наноструктурам ZnO свойству изменять интенсивность люминесценции при адсорбции на их поверхности биомолекул [115].

Допирование структур ZnO может приводить к заметному увеличению УФЛ при обработке поверхности металлами из-за увеличения эффективности плазмонных эффектов [116-120].

В диссертации были получены структурированные на наноразмерном уровне материалы на основе ZnO:SiO<sub>2</sub>, допированные ионами Gd<sup>3+</sup>. Исследовались их оптические характеристики, в первую очередь положение максимума полосы УФЛ и ее интенсивности при изменении концентрации Gd<sup>3+</sup> в пленке. Исследования проводились с целью дальнейшего использования полученных материалов в качестве чувствительных элементов биосенсоров с флуоресцентной регистрацией. В данном аспекте важно не столько изменение оптических и структурных характеристик самого композитного материала при допировании ионами РЗЭ, сколько их изменение при взаимодействии с биомолекулами на поверхности композита.

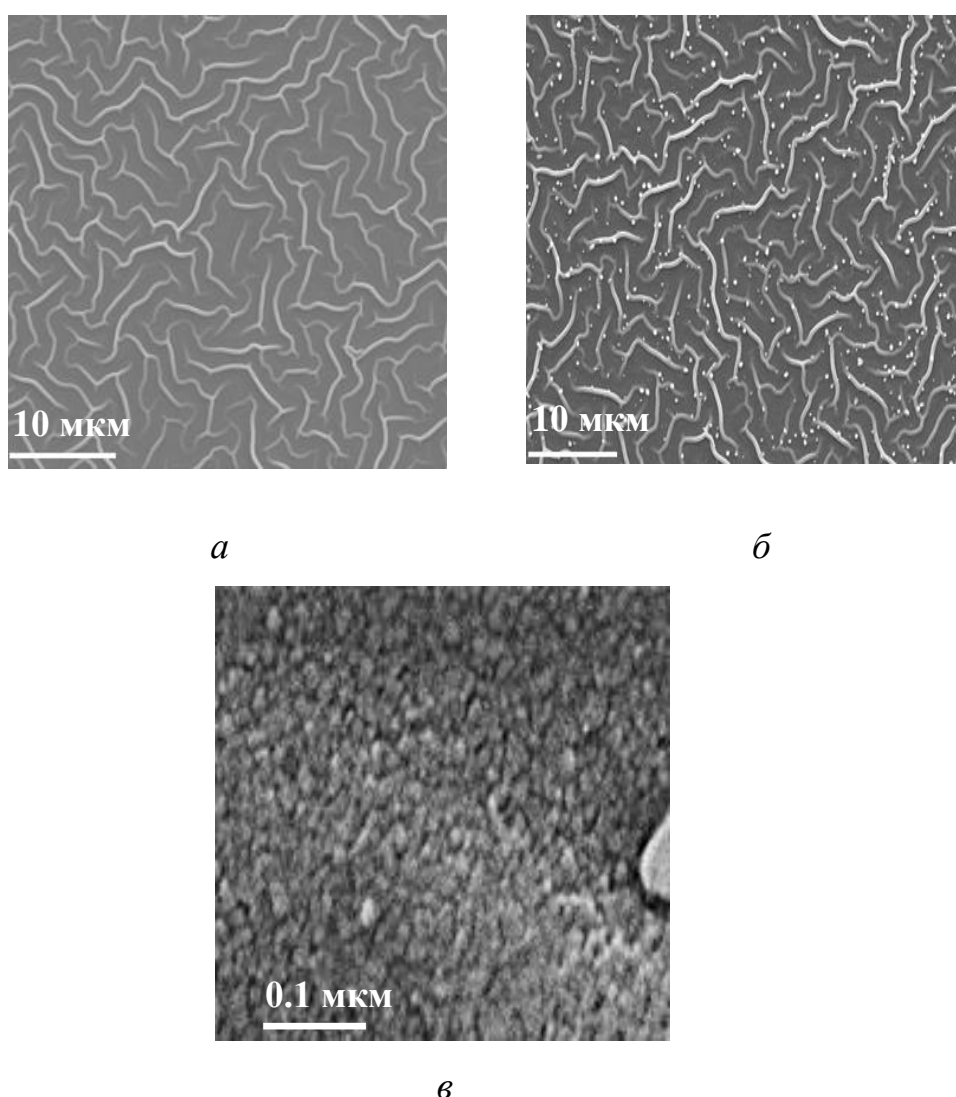
При использовании метода золь-гель синтеза большое значение имеет соотношение компонентов и такой подбор прекурсоров, который не препятствует формированию устойчивого золя. От прецизионного подбора состава исходных смесей и условий приготовления пленки зависят ее оптические и структурные характеристики [121, 122].

В данном случае сканирующая электронная микроскопия показала близкую морфологию пленок ZnO:SiO<sub>2</sub> и ZnO:SiO<sub>2</sub>:Gd<sup>3+</sup>. Изображения структур пленок показаны на рисунке 10. На рисунке 10 в качестве примера приведена пленка, содержащая 0.5% масс. Gd<sup>3+</sup> (рисунок 10б,в). На поверхности как допированных, так и не допированных пленок (рисунок 10а,б) наблюдали периодически расположенные разветвляющимися тяжи структур ZnO с периодом приблизительно 2-2.5 мкм. Ширина тяжей составляет 300-400 нм и не изменяется существенно при добавлении солей гадолиния.

Существенное отличие рельефа поверхности допированной пленки – наличие на поверхности хорошо оформленных кристаллитов размером приблизительно от 330 до 700 нм (рисунок 10б). По-видимому, кристаллиты

образованы оксидом гадолиния. Однако, судя по заметному изменению оптических характеристик пленок при допировании (см. ниже), необходимо предположить включение ионов  $Gd^{3+}$  в состав композита  $ZnO:SiO_2$ .

Отметим, что структура поверхности между линейных структур («тяжей») аналогична наблюдаемой нами ранее методом АСМ для структур  $ZnO:SiO_2$ ; поверхность последних была образована эллиптическими и продолговатыми структурами субмикронного масштаба с общей средней квадратичной шероховатостью 15-23 нм [123].



**Рисунок 10** – 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*))

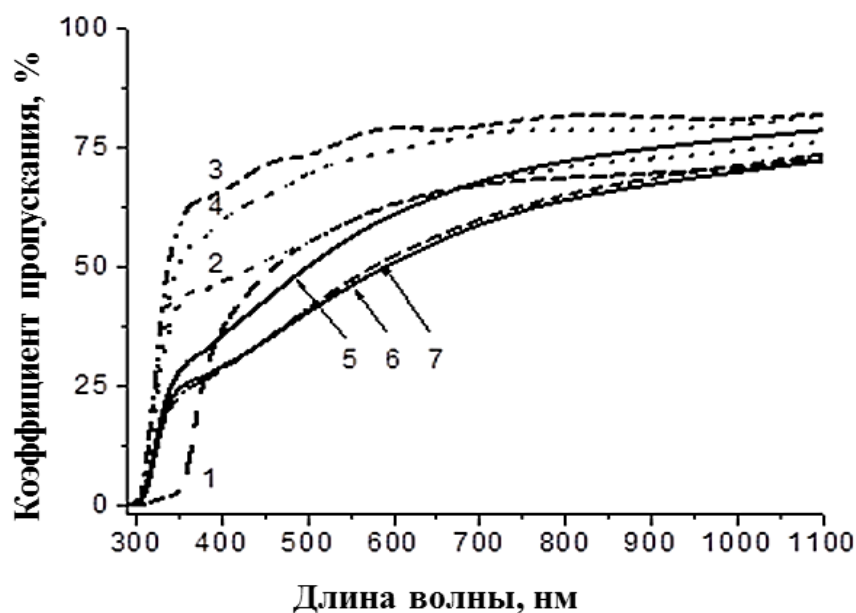
На рисунке 11 показаны спектры пропускания недопированной пленки и пленок, содержащих различные концентрации ионов  $Gd^{3+}$ , в спектральном диапазоне от 220 до 1000 нм. Как видно, допирование приводит к значительному изменению формы спектров и величин коэффициента пропускания, что особенно заметно в УФ-диапазоне. Так, наблюдается увеличение прозрачности для всех использованных концентраций  $Gd^{3+}$ ; при  $\lambda = 375$  нм пропускание образцов  $ZnO:SiO_2:Gd^{3+}$  возрастает от 8 до 21 раза по сравнению с недопированными пленками, при этом максимальное увеличение наблюдали в образцах, содержащих 0.5%  $Gd^{3+}$  (рисунок 12, кривая 1).

Формы кривых зависимости относительного коэффициента пропускания от концентрации гадолия близка в различных диапазонах спектра (рисунок 12), однако, в видимом и ближнем ИК-диапазоне картина несколько сложнее, чем в ультрафиолетовом. Образцы с максимальными из использованных в эксперименте концентрациями гадолия (0.7-0.9%) заметно снижают пропускание в видимом диапазоне по сравнению с недопированными пленками (рисунок 11). Пропускание увеличивается во всем исследованном спектральном диапазоне только для образцов, где концентрация гадолия составляет 0.5 и 0.6%.

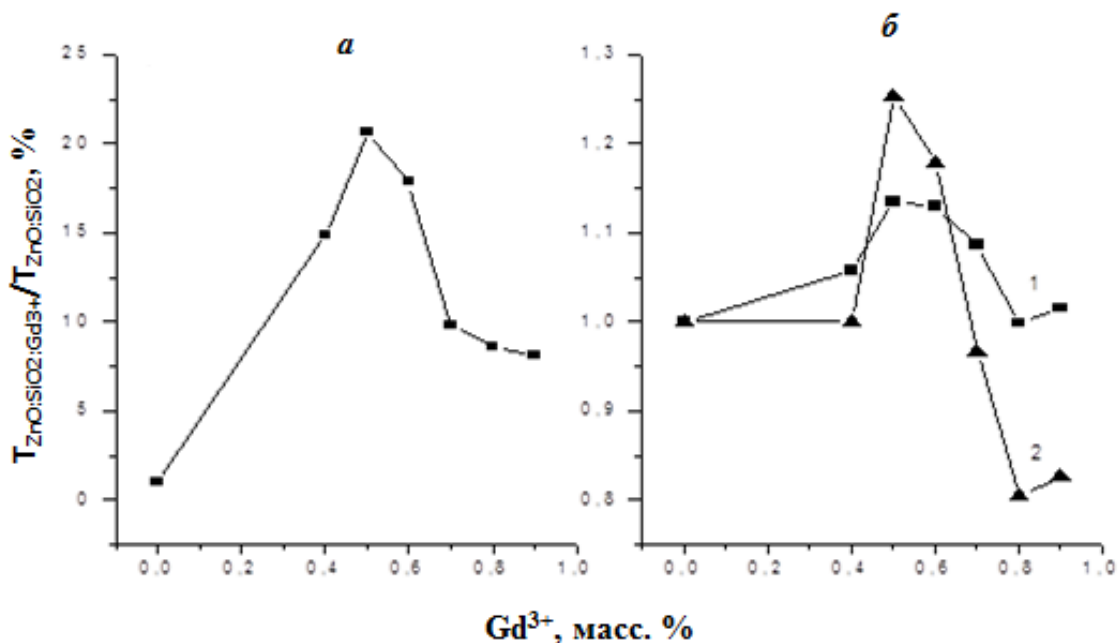
Изменение коэффициента пропускания в видимом и ближнем ИК-диапазонах значительно меньше, чем в УФ диапазоне и не превышает 25% для  $\lambda = 600$  и 1100 нм (рисунок 12).

Величина коэффициента пропускания пленок растет по сравнению с недопированными пленками  $ZnO:SiO_2$  не только в УФ-области (рисунок 12). Максимум прозрачности отмечается для 0.5 и 0.6% масс. гадолия. Для 0.7-1.0% масс. прозрачность сравнима или меньше таковой для оксида цинка.





**Рисунок 11** – Спектры пропускания допированных ионами  $Gd^{3+}$  пленок  $ZnO:SiO_2$ . Содержание  $Gd^{3+}$ , % масс.: 1 – 0.0; 2 – 0.4; 3 – 0.5; 4 – 0.6; 5 – 0.7; 6 – 0.8; 7 – 0.9%

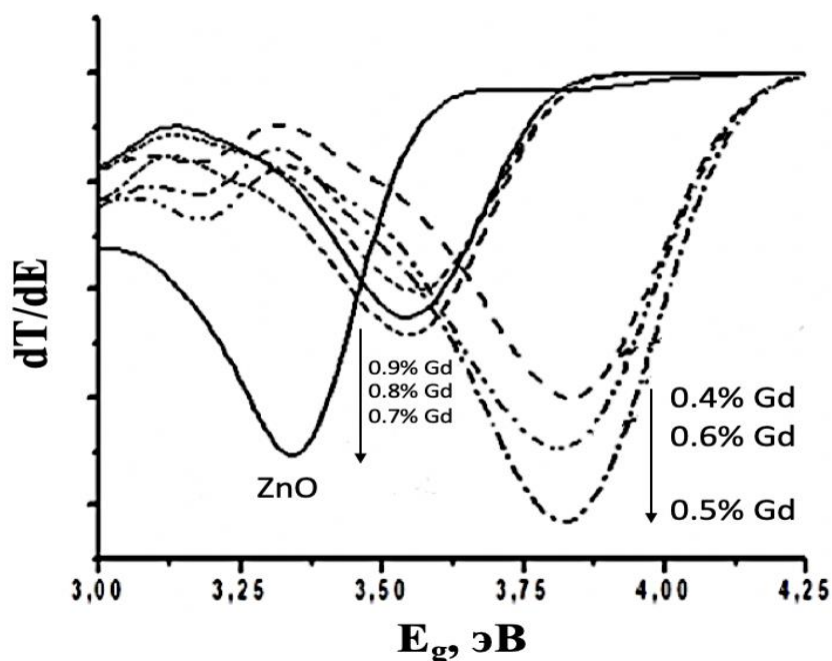


**Рисунок 12** – Изменение относительных значений коэффициента пропускания ( $T_{ZnO:SiO_2:Gd^{3+}}/T_{ZnO:SiO_2}$ ) с ростом содержания  $Gd^{3+}$  в пленке для длин волн: *a* – 350 нм; *б* – 600 нм (кривая 1) и 1100 нм (кривая 2)

Изменения, происходящие при допировании пленок  $ZnO:SiO_2$  гадолинием, до некоторой степени аналогичны изменениям, происходящим при допировании

пленок ZnO наночастицами золота [124]. Происходит гипсохромный сдвиг спектра поглощения в УФ-диапазоне, возрастает интенсивность УФЛ ZnO.

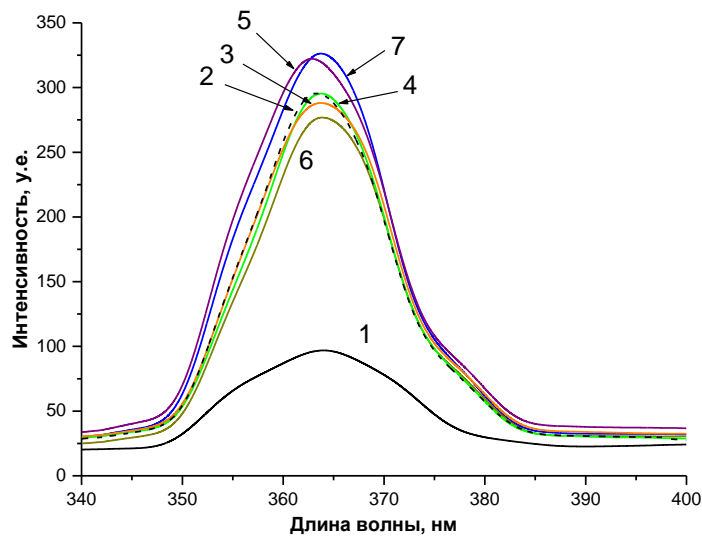
Существенные отличия наблюдаются в зависимости первой производной пропускания от энергии света (рисунок 13). С учетом того, что оксид цинка является прямозонным полупроводником, зависимость  $f(T) = dT/dE$  позволяет определить величину оптической запрещенной зоны и изменение ее величины при изменении состава и структуры пленки. Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) в пленках ZnO меняется при допировании различными компонентами и изменении структуры при использовании различных методов приготовления пленки. Так, в работе [124] для пленок ZnO, полученных золь-гель методом, величина  $E_g$  составляла 2.298 эВ, а для пленок ZnO, допированных золотом, полученных в тех же условиях, величина  $E_g$  составляла от 3.307 до 3.325 эВ. В работе [125] для пленок ZnO, полученных магнетронным напылением (magnetron sputtering) на подложках SiO<sub>2</sub>/Si, величина  $E_g$  составляла 3.22-3.28 эВ.



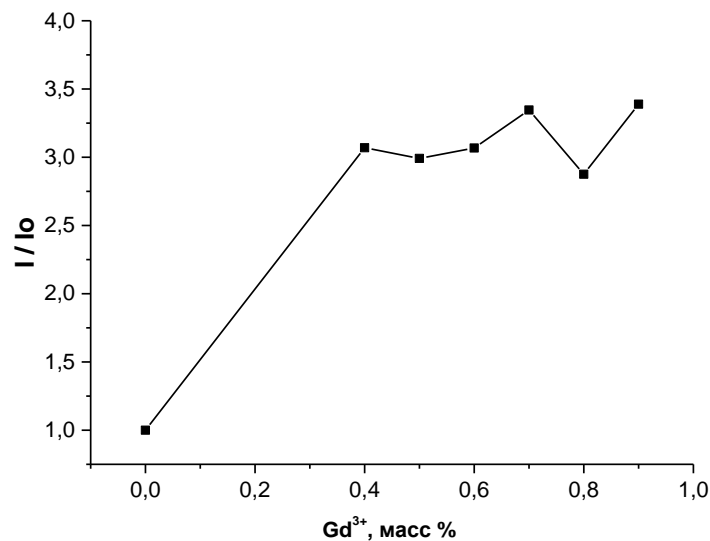
**Рисунок 13** – Графики зависимости коэффициента пропускания от энергии для недопированной и допированной гадoliniем пленки ZnO:SiO<sub>2</sub>

В данном исследовании  $E_g$  пленок  $ZnO:SiO_2$  равнялась 3.345 эВ (рисунок 13). Допирование гадолинием привело к сдвигу величины  $E_g$  до 3.545 эВ (0.7 и 0.8%  $Gd^{3+}$ ) и до 3.555 эВ (0.9%  $Gd^{3+}$ ). А в пленках с содержанием 0.4-0.6% на кривой зависимости образовались минимумы соответствующие величинам 3.165-3.185 эВ и 3.830-3.818 эВ. Отметим, что величину  $E_g = 3$  эВ принято считать границей перехода от полупроводниковых материалов к диэлектрикам [126]. Увеличение запрещенной зоны может быть объяснено эффектом Бурштейна-Мосса [127, 128]. Сдвиг величины запрещенной зоны возникает за счет увеличения концентрации электронов проводимости, заполняющих зону проводимости. Увеличение ширины запрещенной зоны тонкой пленки  $ZnO:SiO_2$ , допированной ионами гадолиния, увеличивает диэлектрические свойства данной пленки.

Была исследована УФЛ пленок  $ZnO:SiO_2$  и допированная ионами гадолиния. На рисунке 14 показаны спектры фотолюминесценции пленок. Спектр ультрафиолетовой люминесценции  $ZnO:SiO_2$  состоит из полосы с максимумом – 364 нм и плеча при 377 нм. Все допированные гадолинием пленки обнаруживают усиление интенсивности УФЛ, по сравнению с таковой для  $ZnO:SiO_2$ , причем интенсивность возрастает в 2.9-3.4 раза при  $\lambda_{em} = 364$  нм (рисунок 15). УФЛ определяется рекомбинацией электрона зоны проводимости и дырки валентной зоны [129]. Люминесценция в видимом диапазоне описана в работе [124] и обусловлена рядом факторов: наличием нативных дефектов, таких как вакансии как кислорода, так и цинка, а также интерстициальными цинком или кислородом в решетке  $ZnO$ . Увеличение интенсивности люминесценции может быть связано с увеличением плотности дефектов в  $ZnO$ . Собственная люминесценция  $Gd^{3+}$  в водных растворах солей, а также в стеклах располагается приблизительно в области 311 нм [34, 129, 130].



**Рисунок 14** – Спектры люминесценции пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , допированных ионами  $\text{Gd}^{3+}$  в УФ диапазоне. Содержание  $\text{Gd}^{3+}$ , % масс.: 1 – 0.0; 2 – 0.4; 3 – 0.5; 4 – 0.6; 5 – 0.7; 6 – 0.8; 7 – 0.9



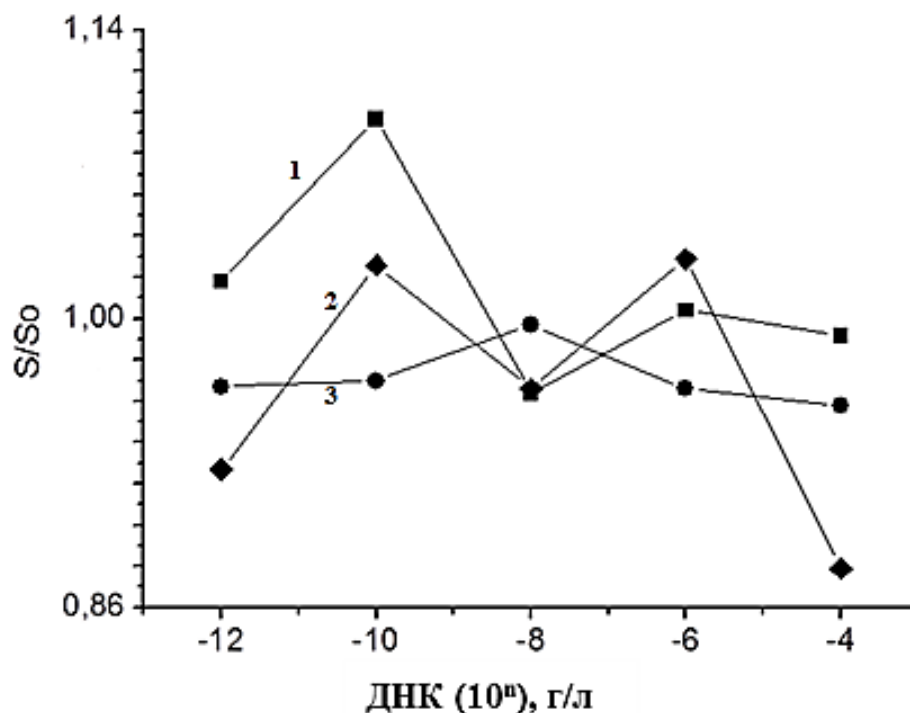
**Рисунок 15** – Изменение относительной интенсивности люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм) для  $\lambda_{\text{em}} = 364$  нм при изменении количества  $\text{Gd}^{3+}$  в пленке  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$

Итак, золь-гель синтезом на стеклянных подложках были получены тонкие пленки нового композитного материала  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Gd}^{3+}$ . Допирование  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  ионами гадолиния(III) приводит к усилению люминесценции  $\text{ZnO}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 364$  нм) в УФ-диапазоне приблизительно втрое. Увеличение интенсивности сигнала

поверхности чувствительного элемента может послужить основой методов анализа с более высокой чувствительностью, с большим отношением «сигнал/шум», в связи с сильным отличием интенсивности сигнала допированной пленки и «чистой» [34].

Фундаментальные исследования изменения люминесцентных свойств полученных материалов при взаимодействии с биомакромолекулами, биоорганическими соединениями перспективны в плане моделирования процессов переноса энергии в природных биофизических системах.

Эксперименты показали, что добавление ДНК в концентрациях от  $10^{-4}$  до  $10^{-12}$  г/л к пленкам ZnO:SiO<sub>2</sub> приводило к увеличению УФЛ пленок оксида цинка на 3-10% без изменения положения максимума полосы. Добавление ДНК к пленкам ZnO:SiO<sub>2</sub>:Gd<sup>3+</sup> практически не влияет на интенсивность флуоресценции. Это показано на рисунке 16.



**Рисунок 16** – Зависимость интегральной интенсивности Gd<sup>3+</sup> от концентрации ДНК: 1 – 0.2% Gd<sup>3+</sup>; 2 – 0.1% Gd<sup>3+</sup>; 3 – 0.3% Gd<sup>3+</sup>

### 3.2. Допирование пленок ZnO:SiO<sub>2</sub> ионами лантана

Допирование ZnO подходящими ионами позволяет управлять его структурой и, следовательно, оптическими, электрическими и магнитными свойствами, что приводит к ряду изменений, включая ширину запрещенной зоны, прозрачность и магнитооптические свойства [131, 132]. Ионы РЗЭ, включая La, Eu и Er, могут действовать как центры люминесценции и излучения, поэтому они имеют большие возможности для эффективной модуляции излучения в видимом диапазоне исходных материалов ZnO. До настоящего времени наноматериалы ZnO, легированные РЗЭ, демонстрируют высокоэффективную люминесценцию даже при комнатной температуре для их потенциального использования в интегрированных оптоэлектронных устройствах, таких как люминесцентные устройства видимого и инфракрасного диапазона [133, 134].

Наноматериалы ZnO допированные ионами лантана одновременно демонстрируют превосходные свойства излучения фиолетового и зеленого света, а оптическую ширину запрещенной зоны можно задать путем точной настройки размера, формы и состава допанта [133-135].

Молекулы ДНК в последнее время находят широкое применение в качестве матриц для создания на ее основе композитных материалов. ДНК является природным полимером, обладающим возможностью связывать металлы, органические соединения, образовывать сложные комплексы с белками, липидами, наноструктурами различной природы и др. [136-138].

В литературе данные по исследованию влияния количества лантана как допанта на такие оптические свойства пленок оксида цинка, как спектры пропускания, величина оптической запрещенной зоны, УФЛ оксида цинка, а также влияние на эти свойства малых количеств ДНК практически отсутствуют.

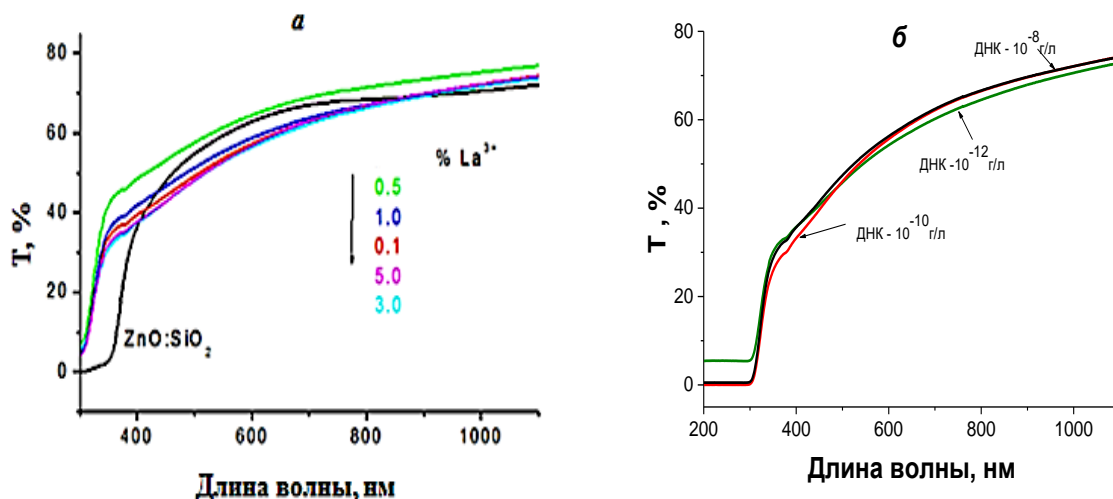
ДНК может связываться с различными материалами, такими как белки, лекарства, металлические и полупроводниковые наночастицы, углеродные

материалы, молекулы флуоресцентного красителя и ионы металлов и лантаноидов [139-144].

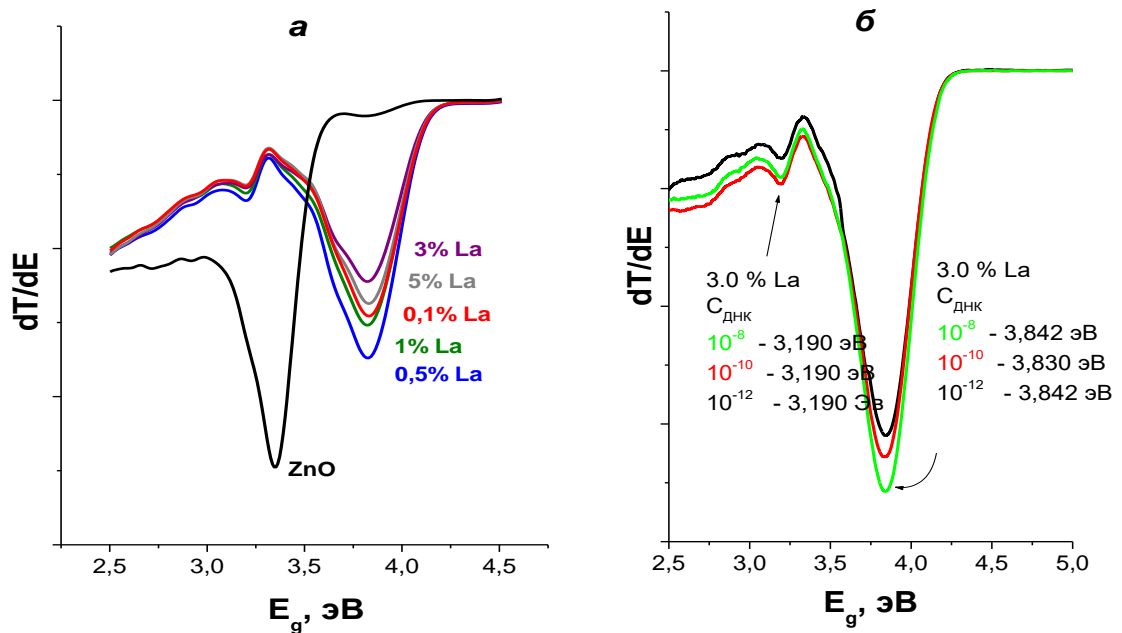
В данной диссертации были исследованы структурные и оптические свойства тонких пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{La}^{3+}$  с массовым содержанием  $\text{La}^{3+}$  (0.1-5% масс.), а также изменения оптических свойств при взаимодействии ДНК ( $10^{-8}$ - $10^{-12}$  г/л), нанесенного на поверхность пленок.

На рисунке 17а показаны спектры оптического пропускания легированных  $\text{La}^{3+}$  и нелегированных тонких пленок  $\text{ZnO}$  при различных концентрациях лантана, измеренных относительно воздуха в диапазоне 200-1000 нм. Допирование пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  ионами  $\text{La}^{3+}$  приводит к увеличению коэффициента пропускания в УФ диапазоне (357 нм) с 4.5% (для недопированных пленок) до 32-34%, причем величина коэффициента пропускания обратно пропорциональна количеству допанта. В видимой области у пленок прозрачность растет с 50 до 78%.

На рисунке 17б приведены спектры пропускания трех образцов пленки оксида цинка, допированного 3% лантаном, с нанесенными на них ДНК (концентрация  $10^{-8}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-12}$  г/л). Прозрачность пленок при нанесении ДНК практически не изменяется (50-76%) в видимом диапазоне.



**Рисунок 17** – Спектры пропускания: *а* – пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{La}^{3+}$ ; *б* – пленок оксида цинка, допированного 3% оксидом лантана с различными количествами ДНК на поверхности



**Рисунок 18** – Величина оптической запрещенной зоны в зависимости: *a* – от количества оксида лантана; *б* – от количества, нанесенной на поверхность ДНК для 3% лантана

Энергии запрещенной зоны ( $E_g$ ) образцов были определены по методу производной коэффициента пропускания ( $T$ ) по энергии ( $E$ ),  $dT/dE$ , с учетом того, что ZnO является прямозонным полупроводником [43, 140].

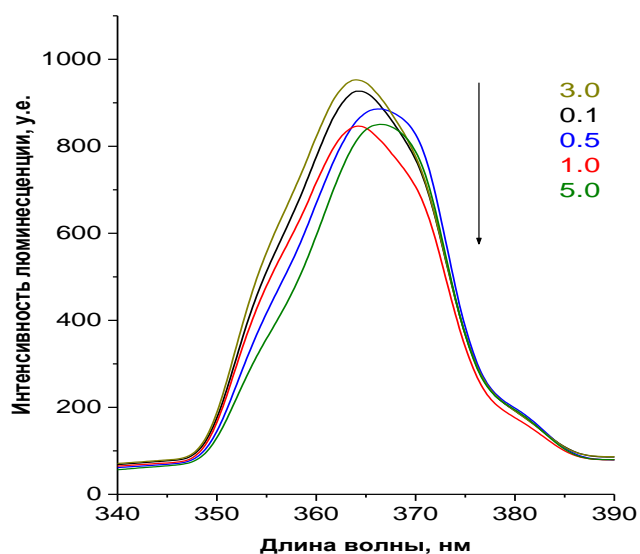
Величины запрещенной зоны  $E_g$  нелегированных и легированных  $\text{La}^{3+}$  тонких пленок ZnO показаны на рисунке 18*a*. Величина запрещенной зоны  $E_g$  нелегированной пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  равна 3.45 эВ, что хорошо согласуется с литературой [145]. Во всех допированных пленках ширина оптической запрещенной зоны возрастает и составляет 3.83-3.85 эВ. Нанесенная на поверхность ДНК слабо влияет на величину  $E_g$ .

От увеличения величины  $E_g$  прежде всего зависит концентрация собственных носителей при данной температуре - она тем меньше, чем шире запрещенная зона [141]. Из рисунка 18*б* видно, что нанесение на поверхность пленки ДНК оказывает слабое влияние на величину запрещенной зоны, она остается неизменной и равной – 3.83 эВ, такой же величины, как и для оксида



лантана, независимо от его концентрации и от концентраций ДНК. ДНК практически не влияет на количество свободных носителей в допированной пленке.

Методом флуоресцентной спектроскопии был получен график зависимости интенсивности УФЛ оксида цинка, допированного  $\text{La}^{3+}$  в концентрациях от 0.1% до 5%. Данные зависимости приведены на рисунке 19.



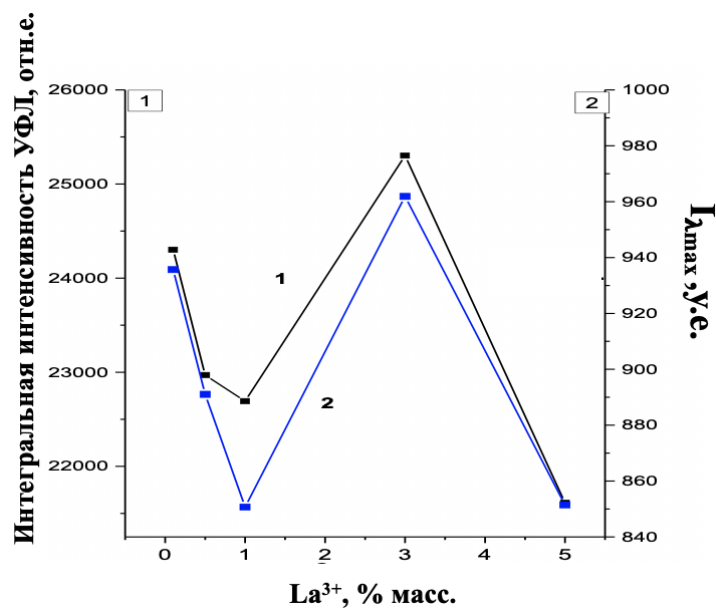
**Рисунок 19** – Спектры УФЛ оксида цинка, допированного разными количествами лантана, на графике указаны концентрации лантана (% масс.)

Из рисунка 19 видно, что максимум полосы УФЛ в пленках  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{La}^{3+}$  незначительно смещается в зависимости от количества допанта и располагается при  $\lambda_{\text{em}} = 363\text{-}367$  нм. Используемая нами методика позволяет получать пленки с воспроизводимыми параметрами. Среднее стандартное отклонение (серии из пяти однотипных образцов с разным количеством  $\text{La}^{3+}$ ) составляет для положения полосы УФЛ 0.1-0.2%, для интенсивности УФЛ в максимуме полосы – 2.5-11.8%. Обнаружено увеличение интенсивности УФЛ при допировании в 8.4-9.6 раз по сравнению с пленками  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ . Изменение количества допанта не приводит к резким изменениям величины интенсивности. Так интенсивность УФЛ ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм) по сравнению с пленками с 0.1% содержанием  $\text{La}^{3+}$  изменяется на 5-11%.

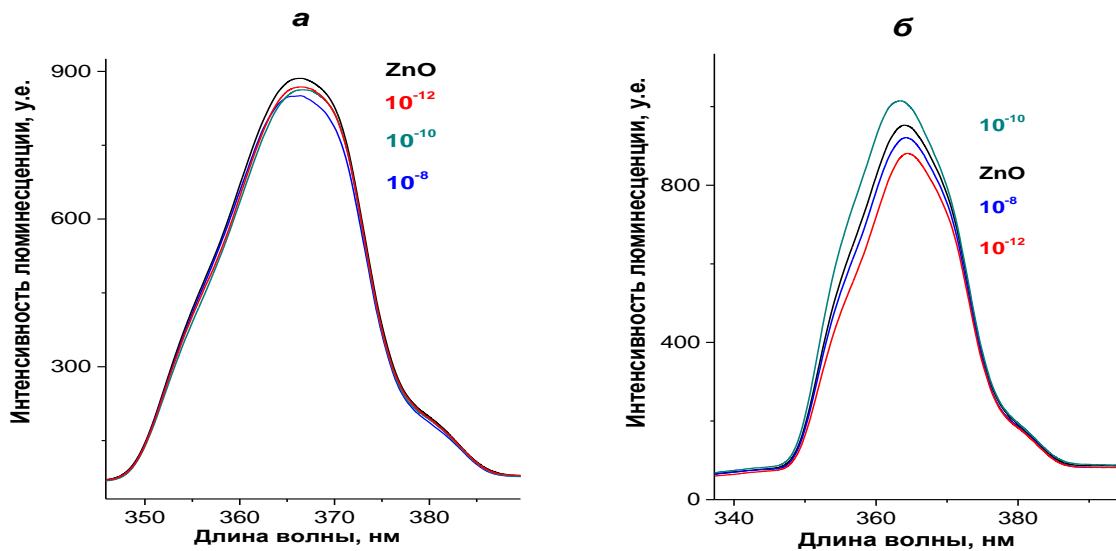
На рисунке 20 показано изменение интенсивности и интегральной (S) интенсивности УФЛ с ростом количества  $\text{La}^{3+}$  в пленке  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ . Интенсивность фотолюминесценции зависит от концентрации  $\text{La}^{3+}$  в пленке оксида цинка, и она максимальна при – 0.5% и 3% лантана.

Влияние ДНК на спектры фотолюминесценции представлены на рисунке 21 для двух концентраций лантана, при которых интенсивность фотолюминесценции максимальна в рисунке 20. ДНК не оказывает заметного действия на УФЛ для 0.5% лантана (рисунок 21а), а воздействие ДНК на пленки, содержащие 3%  $\text{La}^{3+}$  заметнее и эффект от ДНК можно расположить в ряд:  $(10^{-10} \text{ г/л}) > (10^{-8} \text{ г/л}) > (10^{-12} \text{ г/л})$ . Тушение УФЛ максимально при нанесении на поверхность пленки ДНК с концентрацией  $10^{-12} \text{ г/л}$  [43].

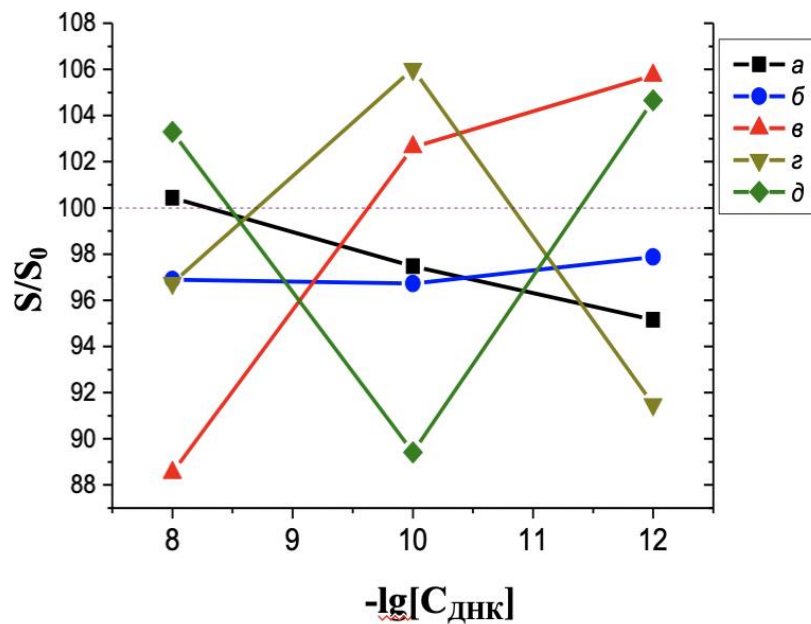
Итоговый результат действия ДНК для разных концентраций  $\text{La}^{3+}$  приведен на рисунке 22. Две концентрации  $\text{La}^{3+}$  – 0.1% и 0.5% тушат УФЛ по линейному закону с уменьшением концентрации ДНК, в остальных случаях изменение нелинейно. Наблюдалось, как тушение (максимально на 12% для 5%  $\text{La}^{3+}$ ), так возгорание (до 6% для 3%  $\text{La}^{3+}$ ) УФЛ. Монотонные зависимости (которые можно применить для чувствительного элемента биосенсора) получены для образцов с содержанием  $\text{La}^{3+}$  0.1 и 1.0%.



**Рисунок 20** – Изменение интенсивности и интегральной интенсивности (S)УФЛ с ростом количества  $\text{La}^{3+}$  в пленке  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$

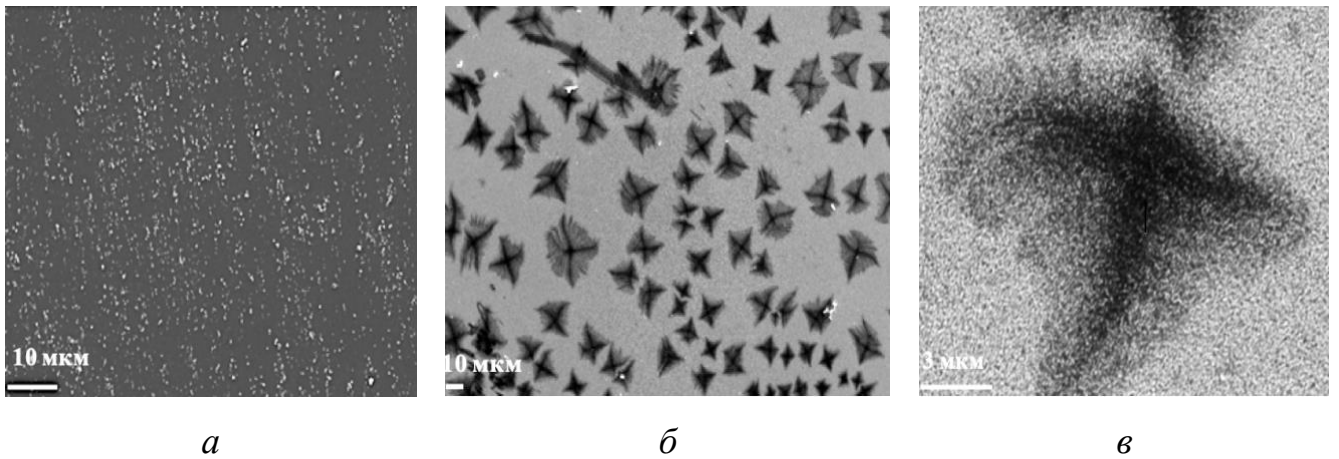


**Рисунок 21** – Зависимость УФЛ пленок оксида цинка от концентрации ДНК, нанесенной на поверхность пленки: *а* – допированного 0,5% La<sup>3+</sup>; *б* – 3% La<sup>3+</sup> (концентрации ДНК приведены на графиках)



**Рисунок 22** – Изменение УФЛ под действием ДНК относительно УФЛ ZnO (100 %). Содержание La<sup>3+</sup> в пленке: *а* – 0,1%, *б* – 0,5%, *в* – 1%, *г* – 3%, *д* – 5%

Методом СЭМ были получены изображения рельефа поверхности пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>, допированных 3% лантаном и с нанесенным на эту поверхность ДНК. Данные изображения показаны на рисунке 23.



**Рисунок 23** – СЭМ изображения пленок ZnO: *a* – допированных 3% La<sup>3+</sup>; *б* – допированных 3% La<sup>3+</sup> с нанесенной ДНК (10<sup>-8</sup> г/л); *в* – увеличенное изображение ромбоида

СЭМ-изображения показывают, как меняется структура оксида цинка, допированного лантаном, 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. При добавлении ДНК структура поверхности меняется, и вместо обычных кристаллитов образуются очень интересные ромбовидные образования, размеры которых варьируют от 3 до 35 мкм, которые объясняются взаимодействием ДНК с лантаном [43].

Известно, что ДНК образует стабильные комплексы с такими металлами, как кальций, магний, которые необходимы для образования и стабилизации структуры ДНК [146-148]. Следует отметить, что лантан образует соединения с ДНК, которые изоморфны соединениям кальция [149].

Связывание лантана с ДНК происходит по сайтам связывания положительно заряженных ионов в большой бороздке ДНК с образованием стабильных комплексов с фосфатными группами. При связывании ионы лантана вызывают компактизацию ДНК с образованием наноразмерных структур [150-152].

Показано, что наличие лантана в пленках оксида цинка увеличивает их прозрачность, что можно использовать в оптоэлектронных устройствах. Усиление интенсивности УФЛ при допировании лантаном может быть использовано для разработки чувствительных поверхностей для биосенсорных элементов с увеличенным соотношением полезного сигнала к «шуму».

Полученные результаты важны для изучения физико-химических аспектов взаимодействия компонентов в биомакромолекулярных комплексных системах *in vitro*, для разработки биосенсоров. А также для идентификации ДНК и белков в модельных системах и физиологической среде [152, 153].

Пленки, осажденные в результате связывания ДНК с поверхностью  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{La}^{3+}$ , могут использоваться в биосенсорике как самостоятельный чувствительный элемент, например, для регистрации белков. Ранее были предприняты работы по исследованию взаимодействия ДНК с белками крови на поверхностях монокристаллического кремния, показавшие заметное изменение люминесценции в зависимости от количественного соотношения ДНК и белка, а также от природы белка [43, 153].

### 3.3. Допирование пленок $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ ионами тербия

Редкоземельные ионы хорошо известны своими эмиссионными линиями с высокой чистотой цвета благодаря их внутренним орбитальным f-f-переходам или f-d-переходам [154-156].

Трехвалентный тербий ( $\text{Tb}^{3+}$ ) – один наиболее исследуемых ионов РЗЭ в последнее десятилетие [157-159]. Он имеет узкие эмиссионные линии в УФ и видимой области спектра при 384, 416 и 438 нм из-за переходов  $5\text{D}^3 \rightarrow 7\text{F}^J$  ( $J = 6, 5, 4$ ) и при 493, 543, 584, 620, 700 нм из-за  $5\text{D}^4 \rightarrow 7\text{F}^J$  ( $J = 6, 5, 4, 3, 2$ ) соответственно [160-164].

Дламини и соавторы [165] сообщали об увеличении интенсивности катодолюминесценции (КЛ) в ионах  $\text{Tb}^{3+}$  из-за сенсibiliзирующего эффекта от

наночастиц ZnO, встроенных в матрицу SiO<sub>2</sub>. Для достижения уникальных свойств в полупроводниках наиболее важным хорошо известным и признанным способом, применяемым при изготовлении твердотельных устройств, является введение примесей посредством легирования.

При разработке чувствительных материалов необходимо наличие развитой поверхности. Быстрым и малозатратным методом золь-гель синтеза возможно формирование развитой (структурированной на наноуровне) поверхности и без дополнительных этапов синтеза введение в пленку допантов [166].

Подобные пленки чувствительны к малым количествам адсорбированных на их поверхности биомакромолекул, что позволяет разрабатывать чувствительные элементы оптических биосенсоров на их основе [167, 168]. Недостатком золь-гель метода является зависимость свойств пленки и ее поверхности от условий синтеза и набора используемых реактивов, и результатом этого может быть большая погрешность, а также сложность сравнения результатов с данными литературы.

Имеется довольно обширный объем данных литературы, в котором описано использование ДНК в качестве эффективной матрицы, способной при взаимодействии наночастиц различных типов образовывать упорядоченные структуры. ДНК является хорошим строительным материалом, а ее свойство – например, самосборка, которая базируется на комплементарном связывании с различными материалами и широко используется для различных методов анализа [169-171].

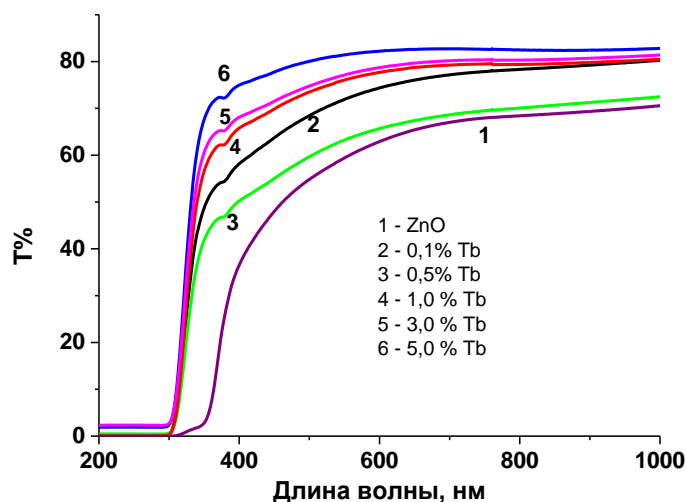
Способность ДНК связывать различные лиганды и при ее использовании возможно образование комплексов с различными материалами, такими как белки, лекарственные препараты, полупроводниковые наночастицы, углеродные материалы, молекулы флуоресцирующих красителей, ионы металлов и лантаноидов. Свойства комплексов, образованных с полимерной цепью ДНК существенно зависят от природы компонентов, входящих в состав комплекса, что

позволяет целенаправленно модифицировать структуру и свойства материала [172-176].

В этой диссертации были получены с помощью золь-гель метода пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$  и изучены их оптические характеристики, а также исследовано влияние малых концентраций ДНК ( $10^{-10}$  г/л) на УФЛ, и на люминесценцию  $\text{Tb}^{3+}$  в пленках в видимом спектральном диапазоне.

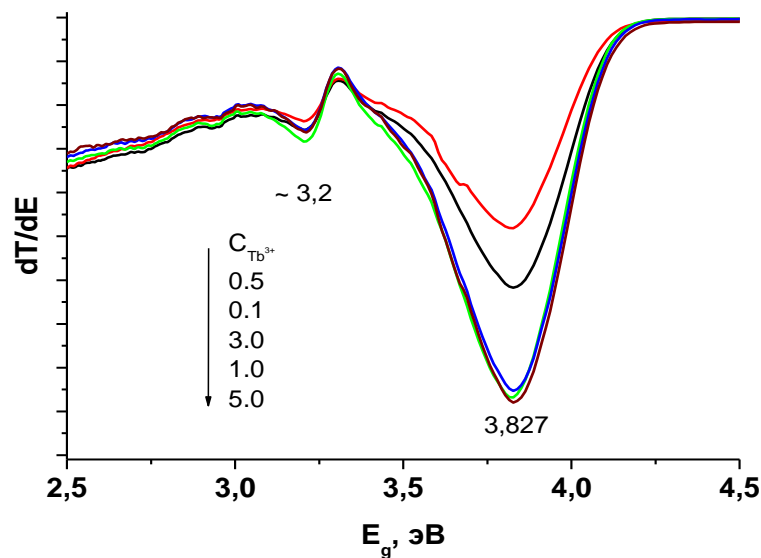
Методом абсорбционной спектроскопии были получены зависимости коэффициента пропускания от длины волны пленок оксида цинка, легированных  $\text{Tb}^{3+}$  в концентрациях от 0.1 до 5% масс. Данные графики приведены на рисунке 24.

Далее, на основании полученных спектров пропускания, был выполнен расчет величины оптической запрещенной зоны. Результаты расчета приведены на рисунке 25. Для расчета ширины  $E_g$  прямозонных полупроводниковых материалов может быть использован метод, основанный на расчете первой производной коэффициента пропускания (T) по энергии (E) –  $dT/dE$ . Метод использовался для расчета и определения оптической запрещенной зоны для каждой концентрации тербия (рисунок 25) [177].



**Рисунок 24** – Спектры пропускания пленок оксида цинка, легированного разными количествами тербия

На рисунке 24, кривая 1 приведены спектры пропускания для недопированного оксида цинка и пленок, а допированного различными количествами тербия на кривых 2, 3, 4, 5, 6. Величина коэффициента пропускания по сравнению с недопированными пленками ZnO возрастает на 40% в ультрафиолетовой области спектра при увеличении количества тербия от 0.5 до 5.0% масс. Из этого следует, что полученные пленки являются высоко прозрачными.



**Рисунок 25** – Влияние тербия на величину запрещенной зоны оксида цинка для разных концентраций тербия

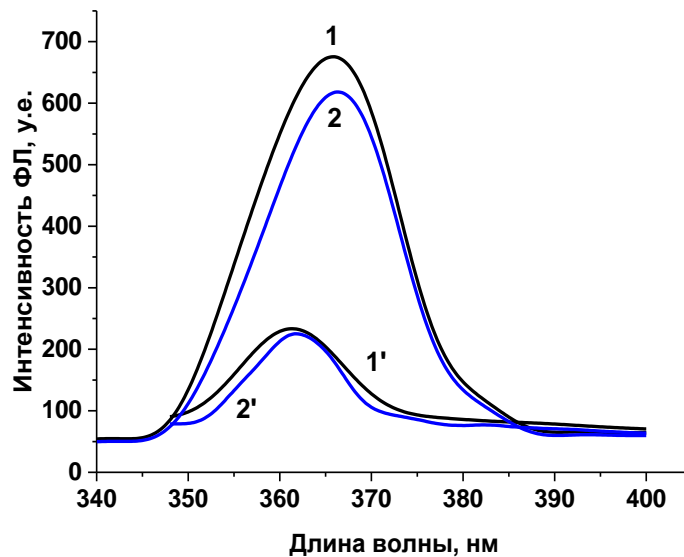
Для всех полученных образцов расчеты показали величины  $E_g = 3.827$  эВ. Это увеличение  $E_g$  для всех концентраций легирования тербием, вероятно, можно объяснить тем, что тербий практически не встраивается в матрицу оксида цинка [71, 178]. При легировании тербием запрещенная зона увеличивается, по-видимому, снижая концентрацию собственных носителей у оксида цинка [179, 180].

#### *Флуоресцентные свойства полученных пленок. Влияние ДНК.*

Методом флуоресцентной спектроскопии были получены спектры УФЛ пленки оксида цинка, допированной 1%  $Tb^{3+}$  и с, нанесенной на ее поверхность,



ДНК в концентрации  $10^{-10}$  г/л. Типичные спектры УФЛ представлены на рисунке 26.



**Рисунок 26** – Типичные спектры УФЛ пленки оксида цинка, допированного 1% тербием: 1 – возбуждение 260 нм; 1' – 330 нм; нанесение ДНК в концентрации  $1 \times 10^{-10}$  г/л: 2 – возбуждение 260 нм; 2' – возбуждение 330 нм

На рисунке 26 кривые 1 и 1' представлены типичные спектры УФЛ оксида цинка, допированного 1% масс. тербия при двух длинах волн возбуждения – 260 и 330 нм. Максимум УФЛ при возбуждении 260 нм для 1% тербия без ДНК составляет 365.5 нм, в присутствии ДНК (рисунок 26, кривая 2) максимум УФЛ – 366.5 нм, т.е. в присутствии ДНК УФЛ батохромно смещается на 1 нм.

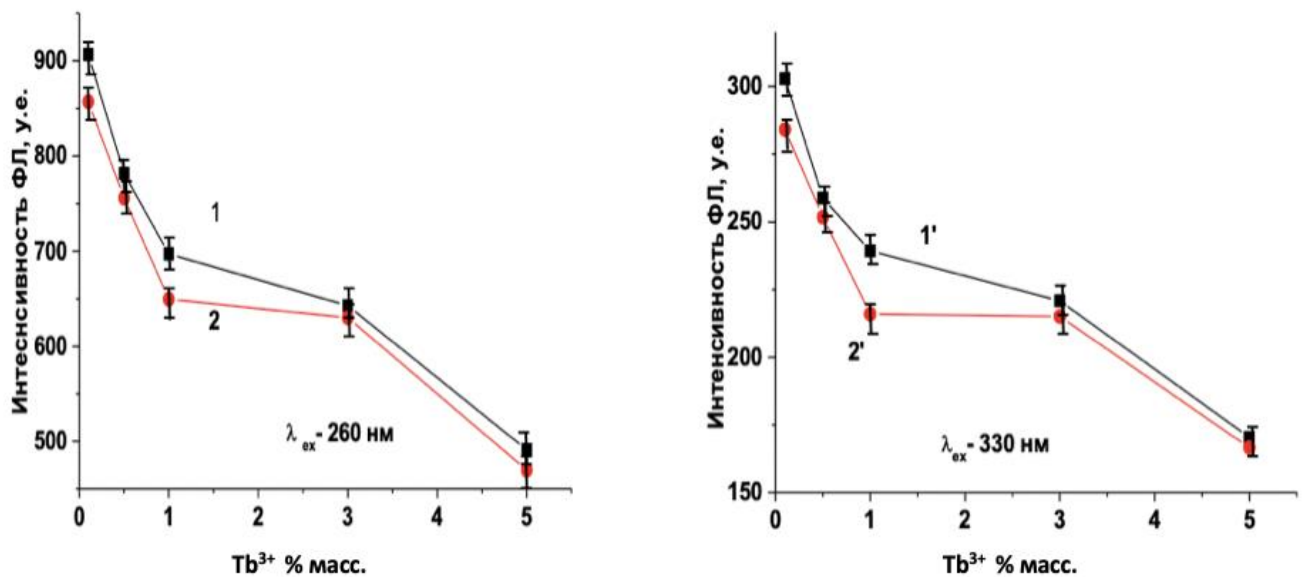
При возбуждении 330 нм максимум УФЛ оксида цинка, допированного 1 %  $Tb^{3+}$  смещается гипсохромно на 5 нм (361.5 нм), а в присутствии ДНК (рисунок 26, кривая 2') наблюдается батохромное смещение полосы на 1 нм -362.5 нм.

Батохромное смещение полосы возбуждения на 70 нм (при 330 нм) приводит к естественному уменьшению интенсивности УФЛ. Интенсивность УФЛ (рисунок 27) зависит также от концентрации тербия – при допировании тербием в концентрации 0.1%, 0.5% и 1% масс. интенсивность УФЛ (при возбуждении 260 нм) составила – 910, 780 и 690 у.е. без ДНК, и в присутствии

ДНК – 850, 750 и 650 у.е., тушение УФЛ составило 6.6%, 3.8% и 5.8% соответственно.

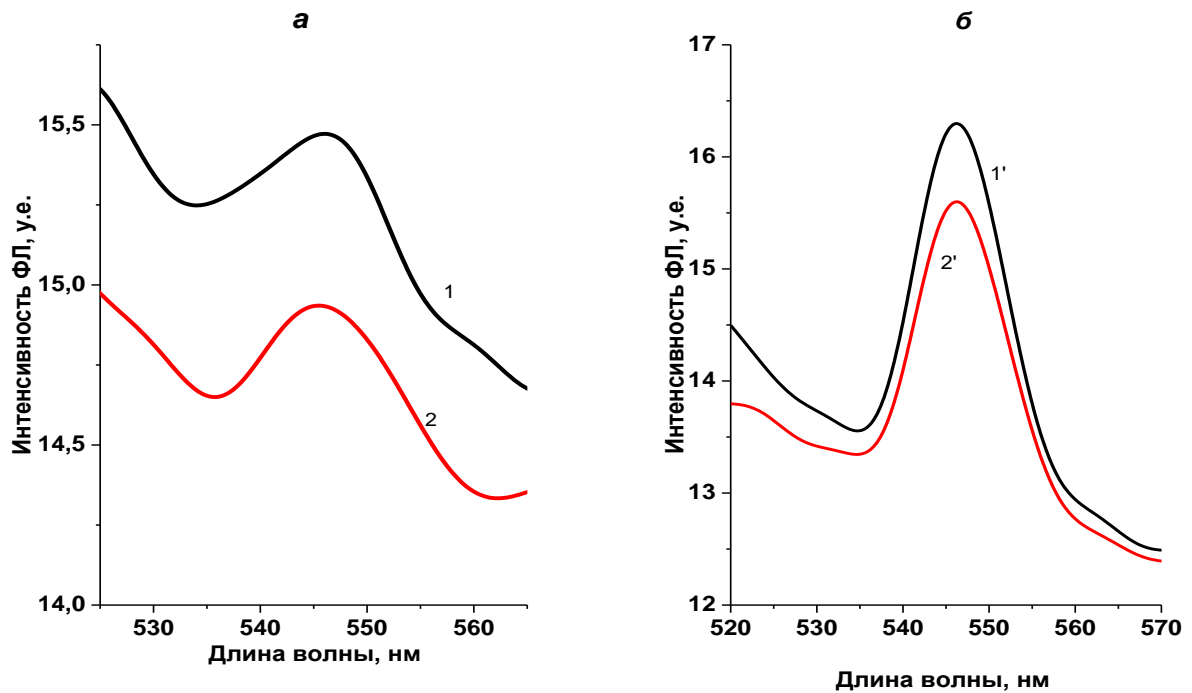
Возбуждение 330 нм при тех же концентрациях допирования тербием составляет величину интенсивности УФЛ – 302, 260, 235 у.е. (тербий в концентрации 0.1%, 0.5% и 1% масс.) без ДНК, а в присутствии ДНК – 285, 250, 225 у.е., и тушение УФЛ – 5.6%, 3.8% и 3.8 % соответственно.

Следует отметить, что тушение УФЛ оксида цинка добавками оксида тербия составляет – 1.4 раза (910 у.е. для 0.1% и 680 у.е. для 1% тербия) при возбуждении 260 нм, и – 1.3 раза (302 у.е. для 0.1% и 235 у.е. для 1% тербия) – возбуждение 330 нм. ДНК, присутствующая на поверхности подложки, в целом сохраняя характер зависимости, оказывает слабое влияние (в сторону уменьшения) на значения интенсивности фотолюминесценции оксида цинка в среднем на величину 4-7%.



**Рисунок 27** – Зависимость интенсивности УФЛ оксида цинка от концентрации тербия для двух длин волн возбуждения 260 и 330 нм: 1,1' – без добавления ДНК; 2,2' – с нанесенной на поверхность ДНК ( $10^{-10}$  г/л)

На рисунке 28 представлены спектры флуоресценции в видимой области тербия, присутствующего в пленке оксида цинка в двух концентрациях – 1% и 3%.



**Рисунок 28** – Спектры флуоресценции оксида цинка, допированного  $Tb^{3+}$ : *а* – 1%  $Tb^{3+}$ : 1 – без добавления ДНК; 2 – с нанесенной на поверхность ДНК в концентрации  $10^{-10}$  г/л; *б* – 3 %  $Tb^{3+}$ : 1' – без добавления ДНК; 2' – с нанесенной на поверхность ДНК в концентрации  $10^{-10}$  г/л

Люминесцентные свойства иона тербия обусловлены f-f переходами с возбужденного уровня  $^5D_4$  на уровни  $^7F_j$  где  $j = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ . Этим переходам соответствуют полосы в люминесцентных спектрах – 490, 545, 590, 620, 650, 670, 680 нм, соответственно. Наиболее интенсивная полоса люминесценции вызывается переходом  $^5D_4 - ^7F_5$  и находится в зеленой области спектра – 545 нм [181].

Как видно из спектров на рисунке 28, допирование оксида цинка тербием приводит к образованию люминесценции в зеленой области спектра: 545-550 нм. Интенсивность зеленой люминесценции при увеличении количества тербия

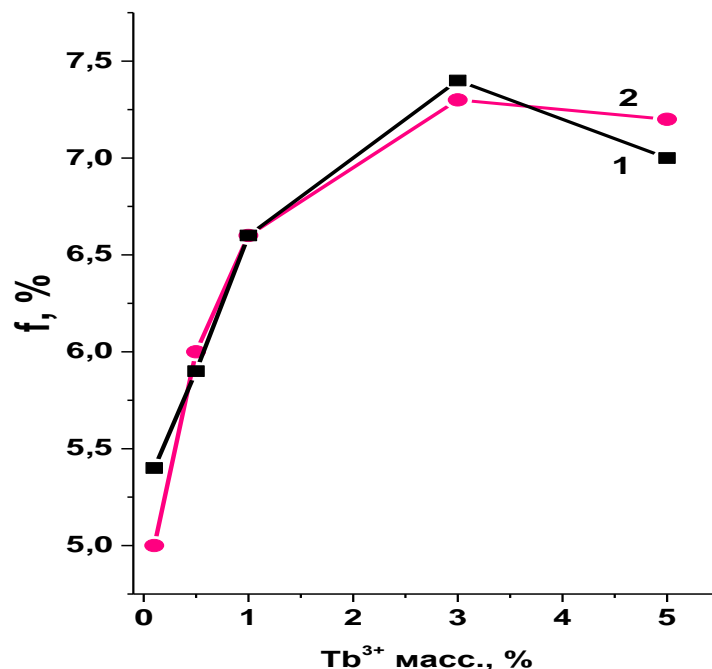
имеет тенденцию к росту, в среднем на 6% (15.4 у.е. для 1% Tb и 16.5 у.е. для 3% Tb).

Зеленая флуоресценция относительно УФЛ (330 нм) допированного оксида цинка при той же концентрации тербия составляет величины: для 1% тербия без ДНК – 6.6%, в присутствии ДНК – те же 6.6%, а для 3% тербия без ДНК – 7.4% и 7.3% в присутствии ДНК, т.е. выход практически не зависит от ДНК.

Как показано на рисунке 29 выход флуоресценции растет с увеличением концентрации тербия, достигая максимального значения при 3% тербии без ДНК. ДНК практически не влияет на флуоресценцию тербия в исследуемом диапазоне. Выход флуоресценции был рассчитан по формуле (6) и представлен на рисунке 29.

$$f = I_{540} / PL_n \quad (6)$$

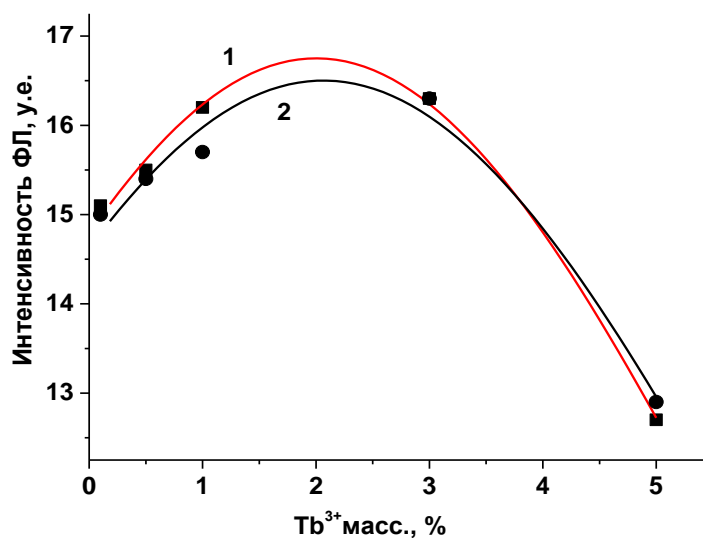
где PL – интенсивность фотолюминесценции оксида цинка (максимум 362 нм) при возбуждении 330 нм;  $I_{540}$  – интенсивность флуоресценции тербия на длине волны 545 нм.



**Рисунок 29** – Зависимость выхода флуоресценции от концентрации тербия: 1 – без ДНК; 2 – в присутствии ДНК

ДНК на поверхности пленок  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$  тушит флуоресценцию при 545 нм в среднем на 3% при малых концентрациях тербия (0.1-1.0% масс.), при дальнейшем увеличении концентрации тербия от 1 до 5% масс. влияния ДНК нивелируется.

На рисунке 30 показано изменение интенсивности флуоресценции в зеленой области от концентрации тербия.

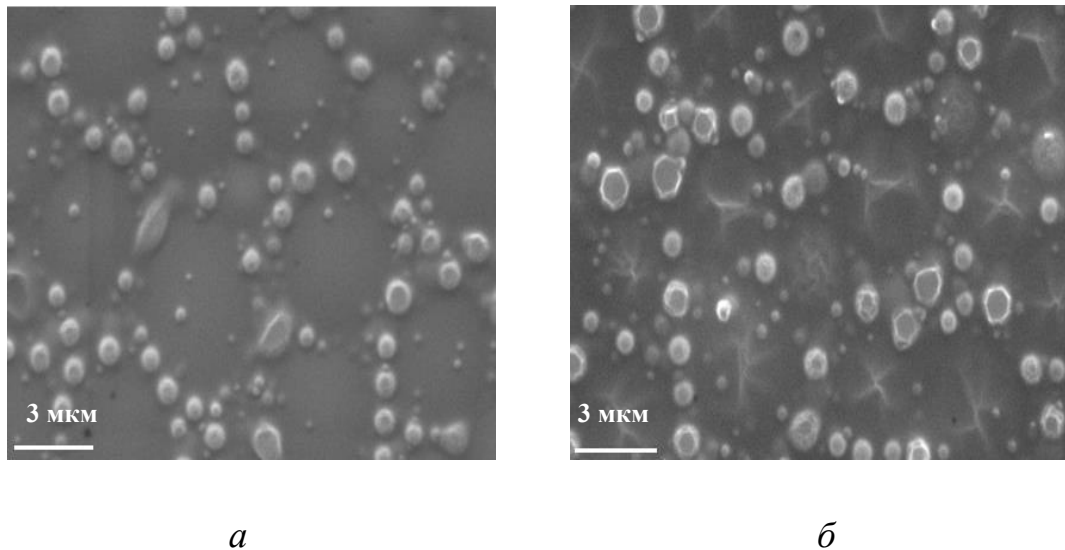


**Рисунок 30** – Влияние оксида тербия на флуоресценцию системы  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$  (545-550 нм) при возбуждении 300нм: 1 – без ДНК; 2 – с ДНК в концентрации  $10^{-10}$  г/л

Наблюдается, что для 0.1% тербия интенсивность флуоресценции составляет 15 у.е., а для 5% тербия – 12.7 у.е. Максимальная флуоресценция приходится на 3% тербий. Дальнейший рост концентрации тербия от 3% до 5% приводит к падению флуоресценции на 8% по отношению к 1% тербию. Оптимальной концентрацией в данном случае является – 3% тербий.

Нанесение ДНК на поверхность оксида цинка, легированного 3% тербием, приводит к тушению флуоресценции, но при этом интенсивность флуоресценции остается максимальной во всем исследуемом интервале.

Методом СЭМ были получены изображения пленок оксида цинка, допированных  $Tb^{3+}$ . Они представлены на рисунке 31.



**Рисунок 31** – СЭМ изображения полученных пленок оксида цинка, допированных 3% тербия: *а* – пленка без ДНК; *б* – пленка с нанесенной на поверхность пленки ДНК (концентрация  $10^{-10}$  г/л)

Изображение, представленное на рисунке 31*а*, содержит структуры шарообразной формы с размерами 0.5-2.0 мкм в диаметре, собранные в виде пятиугольников на гладкой поверхности пленки. Изображение, показанное на рисунке 31*б*, 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. Присутствие ДНК на поверхности снижает флуоресценцию за счет поглощения и рассеяния света самой молекулой.

Тонкие пленки оксида цинка без допанта и допированные тербием (в концентрациях 0.1-5.0% масс.) синтезированы на стеклянных подложках с использованием метода золь-геля. Спектры пропускания в УФ- и видимой области спектра показали, что прозрачность увеличивается с 60% до 86% с увеличением содержания  $Tb^{3+}$ . Все допированные тербием образцы обнаруживают увеличение  $E_g$  с 3.37 эВ для недопированного оксида цинка до 3.827 эВ. Изучена УФЛ оксида цинка, допированного тербием в УФ-области

(возбуждение 260 нм) и флуоресценция тербия в видимой области (возбуждение 330 нм). Интенсивность зеленой люминесценции при увеличении количества тербия растет в среднем на 6% [71].

Выход зеленой флуоресценции тербия также растет с ростом концентрации тербия с 5 до 7.4%, ДНК слабо влияет на выход флуоресценции. ДНК, нанесенная на поверхность пластинки, тушит люминесценцию в среднем на 3-5.5% и оказывает слабое влияние на флуоресценцию тербия в видимой области.

СЭМ-изображения без ДНК состоят из структур шарообразной формы – 0.5-2.0 мкм в диаметре, собранных в виде пятиугольников. Присутствие ДНК на поверхности проявляется в виде «звездочек» белого цвета правильной и неправильной формы, расположенных на поверхности внутри пятиугольников.

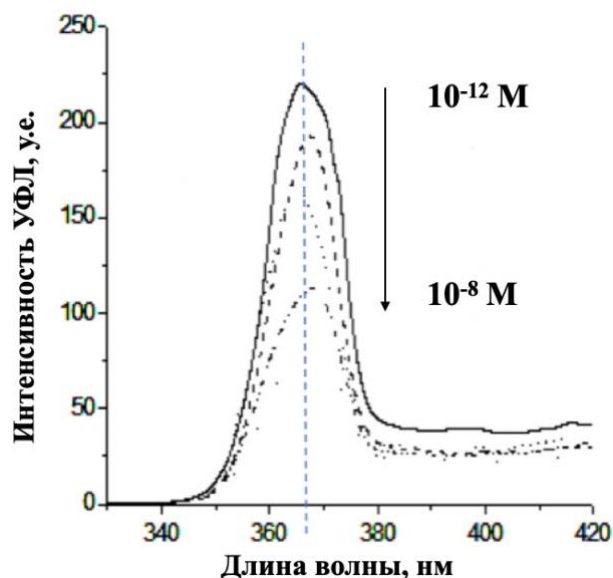
Таким образом, полученные пленки обладают высокой прозрачностью, что позволяет их использование в оптических приборах, 3% Tb является оптимальной концентрацией для использования в биосенсорных устройствах. ДНК при нанесении на поверхность слабо влияет на флуоресценцию тербия в зеленой области спектра, и ее можно использовать в качестве достаточно инертной матрицы при создании различных биосенсорных устройств, например, для определения белков крови [71].

### **3.4. Влияние альбумина на оптические характеристики пленок $ZnO:SiO_2$ с ДНК**

Сывороточный альбумин человека (САЧ), в первую очередь удобный объект для исследования свойств композитных материалов на основе наноструктур. Размеры белковых глобул (80x80x30 нм) позволяют их рассматривать как наночастицы биологической природы. САЧ коммерчески доступен. Являясь белком-переносчиком плазмы крови, он содержит в своей третичной структуре несколько гидрофобных полостей, что позволяет формировать на их основе различные комплексы с природными и синтетическими объектами [168].

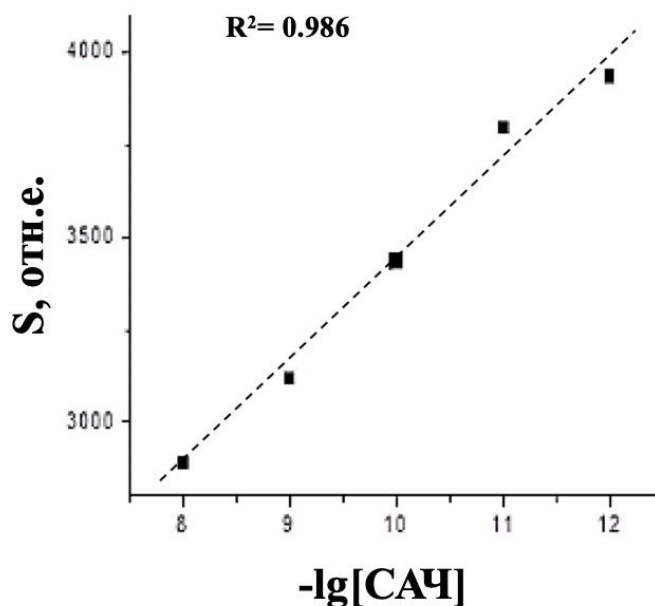
Изучено влияние САЧ в концентрациях от  $10^{-8}$  до  $10^{-12}$  М на пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  и при добавлении ДНК в концентрации  $10^{-10}$  г/л. Данная концентрация ДНК показала наибольшее влияние на пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов.

В результате было показано, что САЧ практически не влияет на УФЛ пленки  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ . Однако, при добавлении к этим пленкам ДНК, САЧ влияет на интенсивность УФЛ оксида цинка, а именно приводит к ее возгоранию почти в два раза. Спектр УФЛ приведен на рисунке 32. Также, известно, что флуоресценция альбумина в чистой пленке оксида цинка является незначительной величиной. Исчезновение полосы собственной флуоресценции САЧ и bathochromное смещение на 3-5 нм полосы УФЛ  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ +ДНК с резким усилением интенсивности дает возможность сделать вывод об образовании композитного материала «белок-наноструктура», то есть материала с обобщественными свойствами. Была получена зависимость изменений интегральной интенсивности УФЛ композитного материала  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ +ДНК+САЧ от концентрации САЧ (рисунок 33).



**Рисунок 32** – Спектр флуоресценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 280$  нм) супрамолекулярных систем  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  +ДНК+САЧ, концентрации в исходных растворах САЧ  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-11}$ ,  $10^{-12}$  М





**Рисунок 33** – Изменение интегральной интенсивности флуоресценции ( $S$ ) композитного материала  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2+\text{ДНК}+\text{САЧ}$  при изменении концентрации САЧ

Близкая к линейной зависимость интенсивности УФЛ от концентрации САЧ в интервале от  $10^{-8}$  до  $10^{-12}$  М на образцах  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2+\text{ДНК}$  говорит о возможности их использования в качестве чувствительных элементов биосенсоров не только для качественного, но и для количественного детектирования сверхмалых количеств белка [168].

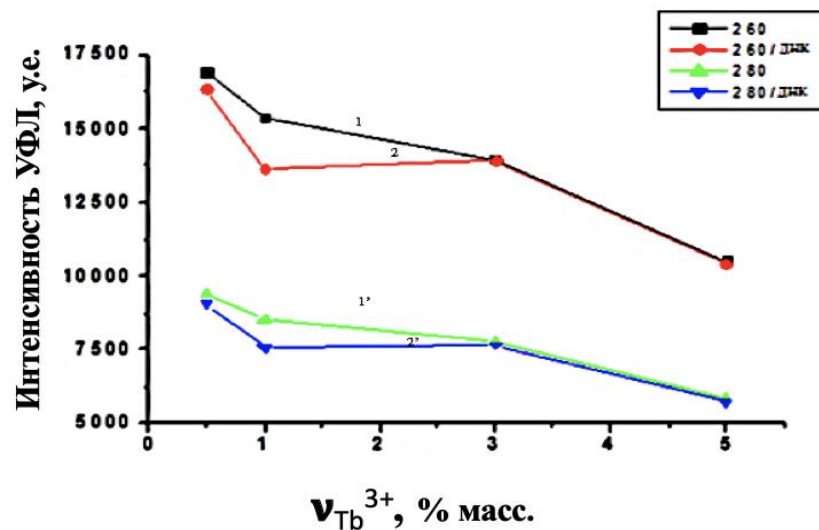
#### **3.4.1. Влияние альбумина на оптические характеристики пленок**

##### **$\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$**

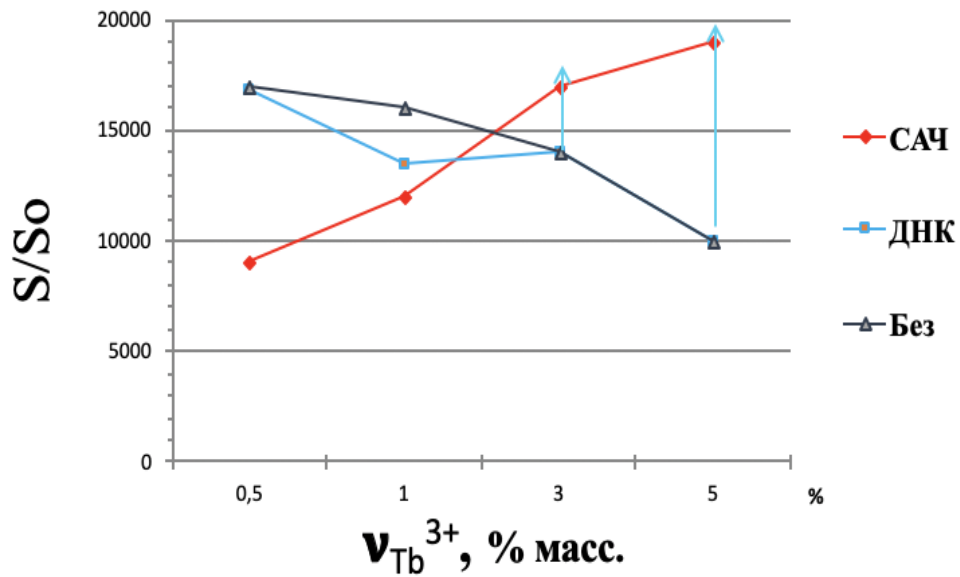
При разработке чувствительных материалов необходимо наличие развитой поверхности. Допирование пленок оксида цинка ионами тербия приводит к сенсбилизирующему эффекту интенсивности люминесценции (подглава 3.3.), что важно для биосенсорных приложений. Подобные пленки чувствительны к малым количествам адсорбированных, на их поверхности, биомакромолекул.

Было изучено влияние альбумина испаренного из раствора в процессе нанесения альбумина ( $10^{-12}$  М) на тонкие пленки оксида цинка, допированные тербием с разной концентрацией (от 1-5 % масс.) при влиянии ДНК ( $10^{-10}$  г/л).

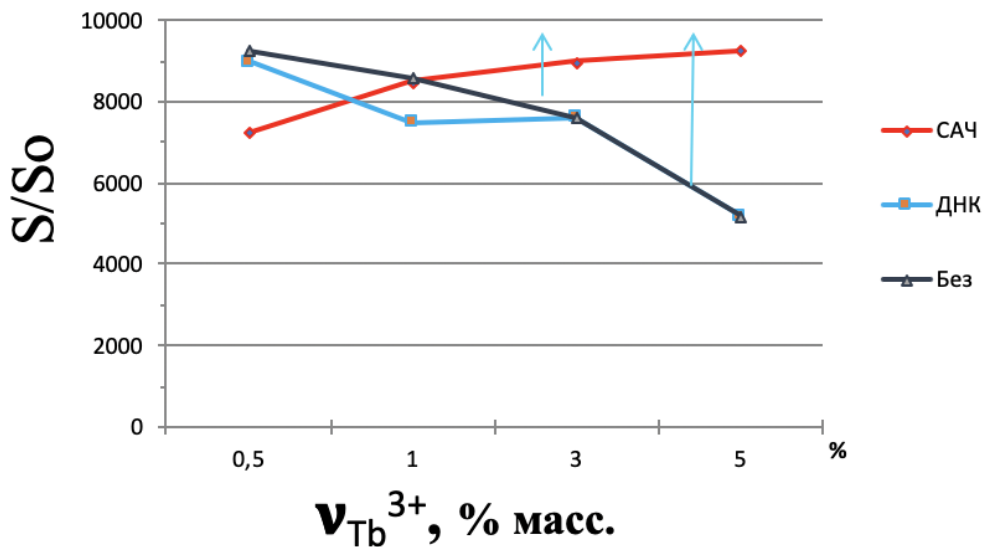
Были получены графики (возбуждение 260 и 280 нм), представленные на рисунке 34, из которых видно, что при добавлении ДНК к пленкам  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$  с концентрацией 1% масс. тербия происходит незначительное тушение интенсивности флуоресценции пленок, при остальных значениях концентрации 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 35.



**Рисунок 34** – Зависимость интенсивности УФЛ 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)



а



б

**Рисунок 35** – Зависимость интенсивности УФЛ оксида цинка от концентрации тербия с нанесенными на поверхность ДНК ( $10^{-10}$  г/л) и альбумином ( $10^{-12}$  М) для двух длин волн возбуждения : а – 260 нм; б – 280 нм

Видно, что ДНК проявляет себя как инертная система, которая взаимодействуя с белком, не тушит флуоресценцию всей системы [182].

Такие системы важны в медицине в качестве доставки лекарственных веществ, также в регистрации и мониторинге различных белков малых концентраций, что используется в доклинических и клинических испытаниях лекарственных веществ.

## ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ. ВЛИЯНИЕ БИОМАКРОМОЛЕКУЛ

Одними из наиболее перспективных биообъектов для фотодинамической терапии (ФДТ) и создания биосенсоров являются такие биомакромолекулы как ДНК, порфирины и белки, иммобилизованные на поверхности детонационных наноалмазов (ДНА), либо путем ковалентного связывания за счет специальных химических реакций, либо за счет физической адсорбции [183].

Отличительной особенностью таких комплексов является их устойчивость [184], обусловленная тем, что алмазные структуры образованы  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода и имеют высокую твердость, износостойкость и теплопроводность. Отсутствие свободных электронов в объемах кристалла алмаза обеспечивает высокий порядок инертности [185]. Поверхность алмаза неоднородна по своей структуре и содержит, например, такие группы, как гидроксилы, поэтому она обладает структурообразующими качествами с различными композиционными материалами, что является эффективной средой для суперфинишной обработки и основой для селективных адсорбентов и катализаторов.

ДНА и пленки, полученные на их основе, представлены в виде отдельного класса перспективных многофункциональных материалов [177]. Пленки, полученные из ДНА, имеют также низкую цитотоксичность, плотную структуру и развитую поверхность со свободными химическими связями, поэтому часто используются в различных областях биологии и медицины. Следует отметить, что высокая биосовместимость и селективность связывания с биообъектами позволяет использовать такие пленки для создания биосенсоров, например, для определения вирусов, ДНК и разных белков.

Исследование люминесцентных свойств ДНА при взаимодействии с различными биологическими компонентами представляет перспективное

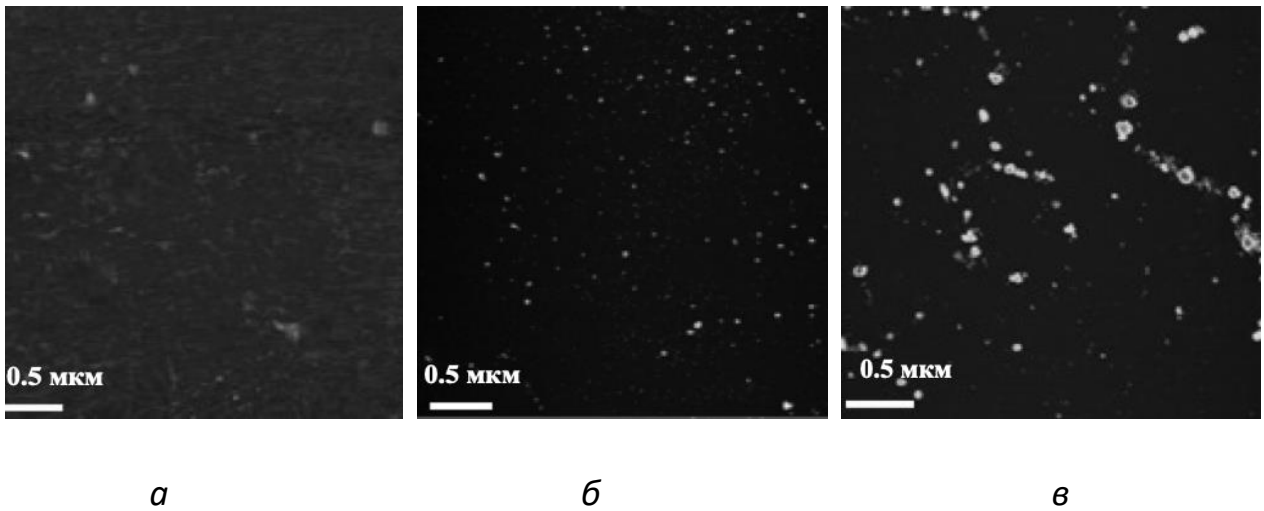
направление, так как позволяет проводить визуализацию внутриклеточных процессов *in vivo*. Алмазные материалы обладают также уникальными оптическими свойствами – низкой оптической плотностью в области от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона, что дает возможность точно регистрировать значения маломасштабного оптического поглощения и интенсивности люминесценции при взаимодействии с биообъектами.

Вместе с тем, ДНА имеют склонность к агрегации [183] и заметно изменяют свои оптические характеристики при взаимодействии с биообъектами. Данные факторы затрудняют проведение оптических исследований ДНА.

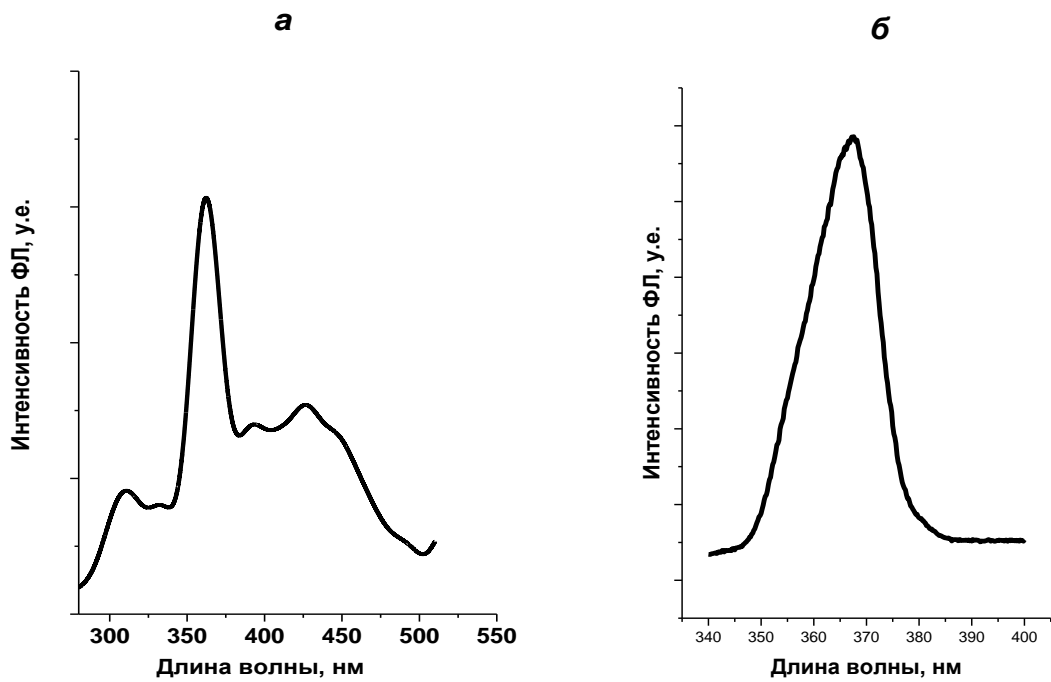
#### **4.1. Допирование пленок ZnO:SiO<sub>2</sub> детонационными наноалмазами. Влияние ДНК**

Были проведены эксперименты по визуализации рельефа поверхности тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии. На рисунке 36 показаны результаты АСМ-сканирования поверхностей пленок оксида цинка, содержащих агрегаты наноалмазов, ДНК и смесей ДНК с наноалмазами. На рисунке 36а показано изображение пленки наноалмазных агрегатов, где их средний размер составляет 50-250 нм. На рисунке 36б показано изображение ДНК-пленки, которая содержит частицы в конформации глобул, размеры их варьируются от 700 нм до 4 мкм.

На рисунке 36в показан результат взаимодействия наноалмазных агрегатов с молекулами ДНК. Взаимодействие ДНК с агрегатами наноалмазов приводит к их совместной конгломерации, где размер агрегатов, расположенных вдоль шага спирали ДНК, изменяется от 0.3 до 2.0 мкм. В результате такого взаимодействия образуется гибридная система с измененными спектральными свойствами (рисунок 37).



**Рисунок 36** – АСМ-изображения поверхности пленки ZnO:SiO<sub>2</sub>: *a* – ДНА; *б* – ДНК ( $10^{-10}$  мг/мл); *в* – ДНА и добавление ДНК

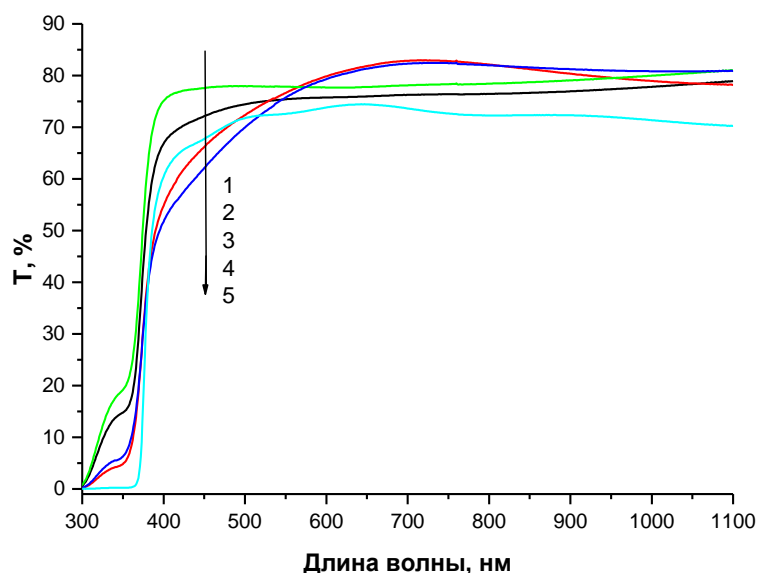


**Рисунок 37** – Спектры флуоресценции ДНК: *a* – в растворе; *б* – в пленке

Спектр поглощения ДНА содержит максимум вблизи 247 нм, тогда как ДНК имеет максимум поглощения при 257 нм. Следует отметить, что их диапазоны поглощения имеют значительное перекрытие.

Для исследования оптических характеристик тонких пленок были получены спектры пропускания, УФЛ и рассчитана величина запрещенной зоны.

Спектры оптического пропускания пленок оксида цинка, допированных разными количествами ДНА (2 до 16% масс.) в диапазоне 300-1000 нм представлены на рисунке 38. Допирование пленок ZnO наноалмазами приводит к увеличению коэффициента пропускания в УФ-диапазоне (350 нм) от значений, близких к 0 для 16 % масс. ДНА, на 4% для 4 и 12% масс. ДНА и на 12% и 20% для 2 и 8% масс. ДНА, причем четкой зависимости коэффициента пропускания от количества ДНА не наблюдается. В видимом диапазоне спектра прозрачность растет с 40% до 80%.

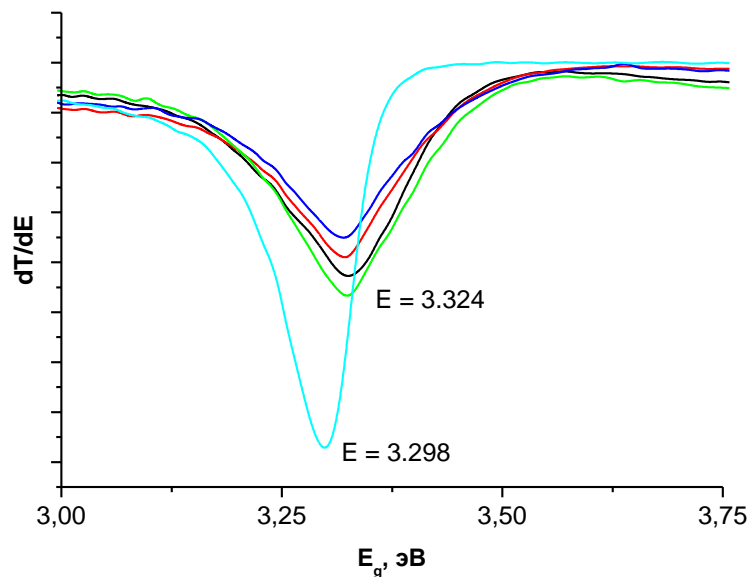


**Рисунок 38** – Спектры пропускания пленок оксида цинка, допированного ДНА: 1 – 2 % масс.; 2 – 4 % масс.; 3 – 8 % масс.; 4 – 12 % масс.; 5 – 16 % масс.

Величина оптической запрещенной зоны ( $E_g$ ) образцов подсчитывалась по производной коэффициента пропускания ( $T$ ) по энергии ( $E$ ). Значения  $E_g$  ZnO по литературным данным составляет 3.34-3.37 эВ [186].

При добавлении в реакционную смесь для приготовления пленок от 1 до 6 мл ДНА, величина  $E_g$  в пленках ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА составляет 3.324 эВ. График зависимости коэффициента пропускания от энергии для пленки ZnO,

допированной ДНА, представлен на рисунке 39. Увеличение количества ДНА до 16% масс. приводит к уменьшению  $E_g$  на 0.026 эВ.



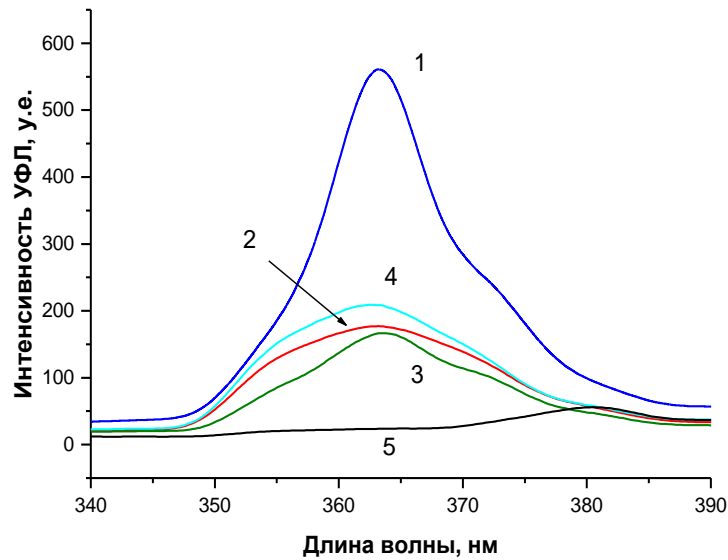
**Рисунок 39** – Зависимость коэффициента пропускания от энергии для пленки ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА

Существует ряд причин, приводящих к снижению ширины запрещенной зоны. Прежде всего, это увеличение концентрации собственных носителей заряда. Уменьшение ширины запрещенной зоны приводит также к тому, что оксид цинка кристаллизуется в другой кристаллической решетке, за счет сильного влияния кристаллического поля алмазной наночастицы [187].

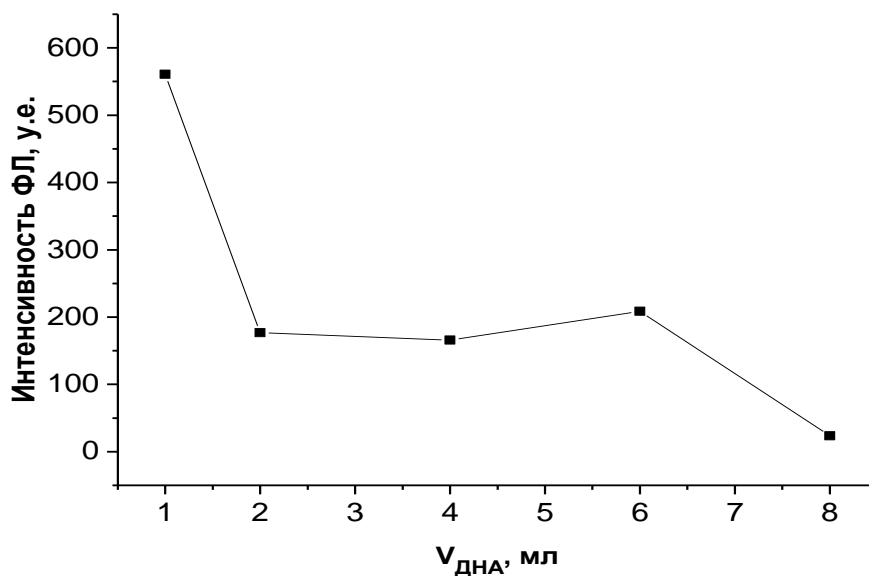
Спектры УФЛ пленок оксида цинка, допированных разными количествами ДНА, в интервале 340-390 нм приведены на рисунке 40. Положение максимума полосы зависит от количества наноалмазов. Для наименьшей концентрации ДНА (2% масс.) наблюдается максимальная интенсивность УФЛ, которая составила  $I = 590.1$  у.е. Увеличение концентрации ДНА до 4% масс. приводит к падению интенсивности УФЛ в 3.3 раза ( $I = 177.1$ ) по сравнению с добавкой в 2% масс. ДНА. Добавление ДНА 8 и 12% масс. приводит к тушению УФЛ оксида цинка в 3.5 раза и в 2.75 раза соответственно. Допирование максимальной концентрацией ДНА (16% масс.) приводит к исчезновению полосы 363 нм и образованию пика на длине волны 380.6 нм с интенсивностью 55.9 у.е. Таким образом, по мере



увеличения количества допанта, интенсивность УФЛ снижается на 62–68 %, а при максимальном количестве допанта - на 96% по сравнению с УФЛ пленок с 2% масс. содержание ДНА (рисунок 41). Данная концентрация допанта (2% масс.) является оптимальной для создания наиболее чувствительных систем с ДНА.



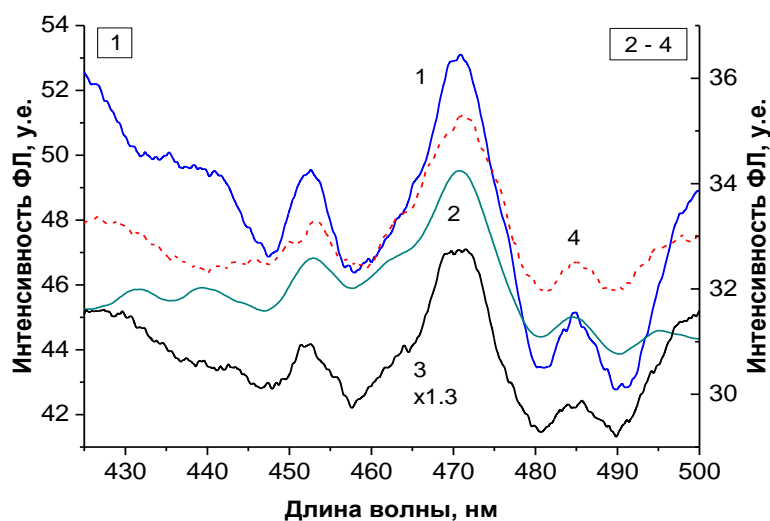
**Рисунок 40** – Спектры УФЛ пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА с различной концентрацией ДНА: 1 – 2% масс.; 2 – 4% масс.; 3 – 8% масс.; 4 – 12% масс.; 5 – 16% масс.



**Рисунок 41** – Зависимость интенсивности УФЛ (пик 363 нм) от концентрации ДНА в пленке ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА

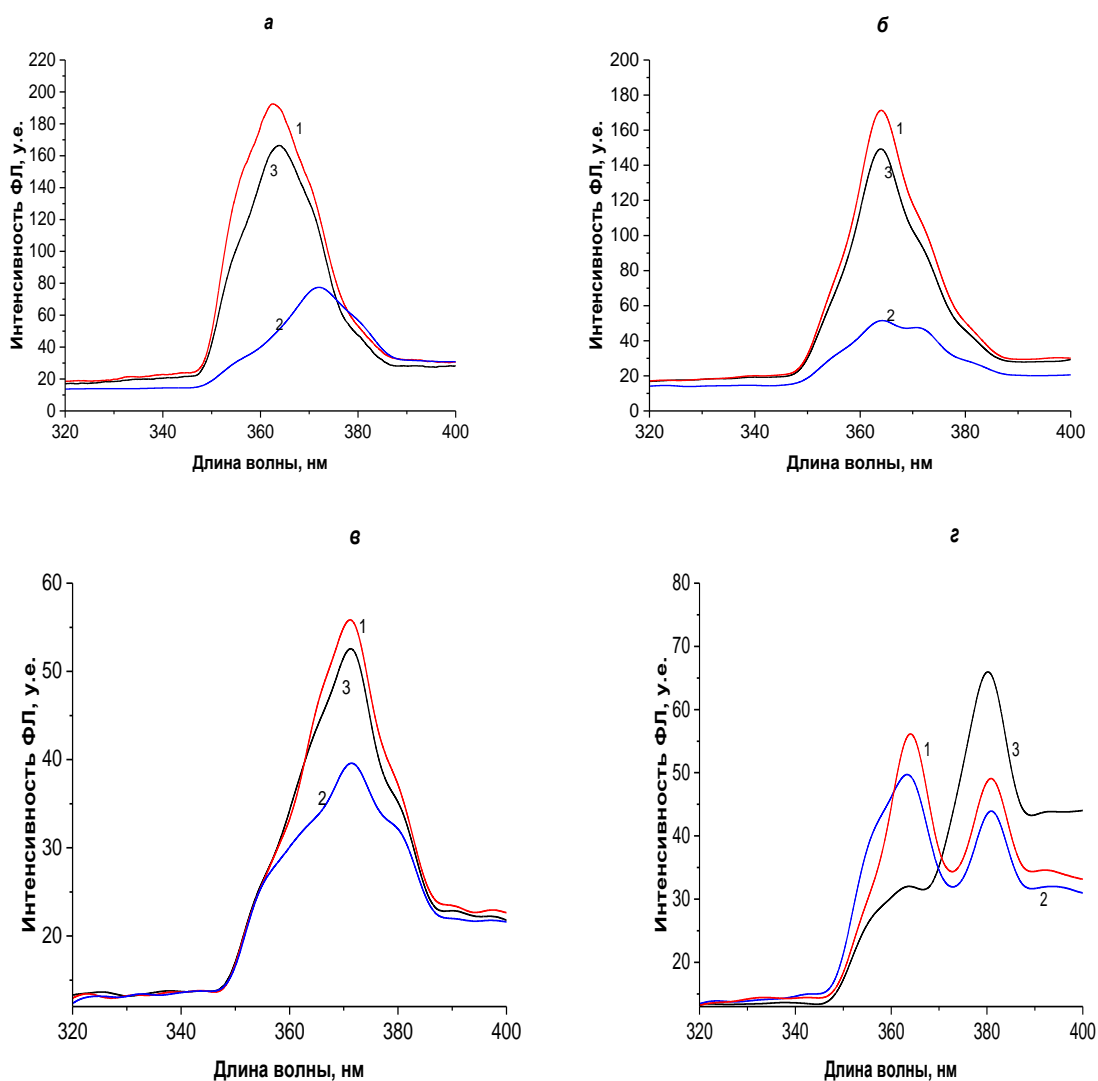
Известно, что наноалмазы, подобные тем, которые использовались в работе, не обладают собственной люминесценцией, но оказывают влияние на люминесцентные свойства при взаимодействии с другими объектами [188]. Как видно из рисунка 38, зависимость интенсивности УФЛ от количества допанта не линейна, причем увеличение количества ДНА в пленке существенно влияет на интенсивность люминесценции. Фотолюминесцентные свойства оксида цинка существенно зависят от способа получения, а также от дефектов кристаллической решетки. Так, при избытке кислорода оксид цинка люминесцирует с максимумом полосы 527 нм, при избытке цинка этот максимум располагается при 490 нм [189, 190]. Оксид цинка, полученный золь-гель синтезом может иметь несколько полос ФЛ с максимумами 502 нм, 510 нм, 525 нм, и 540 нм [191–194].

В итоге, получена композитная пленка на основе оксида цинка, в которой оксид находится в непосредственном окружении ДНА, оказывающих влияние на УФЛ свойства. Пики, которые хорошо разрешаются в области 400-500 нм, можно соотнести за счет взаимодействия кристаллической решетки оксида цинка с разными по количеству входящих в агрегат ДНА. Во всех случаях наблюдались полосы с максимумами при 453, 471 и 485 нм. Они представлены на рисунке 42. Можно предположить, что наблюдаемое излучение – это флуоресценция комплексов оксида цинка с ДНА.



**Рисунок 42** – Спектры ФЛ пленки ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА

Также исследовалось взаимодействие ДНК на пленки ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА. Были получены спектры УФЛ пленок оксида цинка, допированных ДНА, без добавления и с ДНК для двух концентраций 10<sup>-10</sup> г/л и 10<sup>-12</sup> г/л. Они приведены на рисунке 43.



**Рисунок 43** – Спектры фотолюминесценции пленок ZnO, легированных ДНА: 1 – с ДНК (10<sup>-10</sup> г/л); 2 – с ДНК (10<sup>-12</sup> г/л); 3 – без ДНК. Объем раствора ДНА в реакционной смеси для подготовки пленки: а – 4 % масс., б – 8 % масс., в – 12 % масс., г – 16 % масс.

Как видно из рисунка 43, ДНК неоднозначно влияет на фотолюминесценцию допированного наноалмазами оксида цинка. Так, например, интенсивность УФЛ для оксида цинка, содержащего 2 % масс. ДНА равна 730 ед,

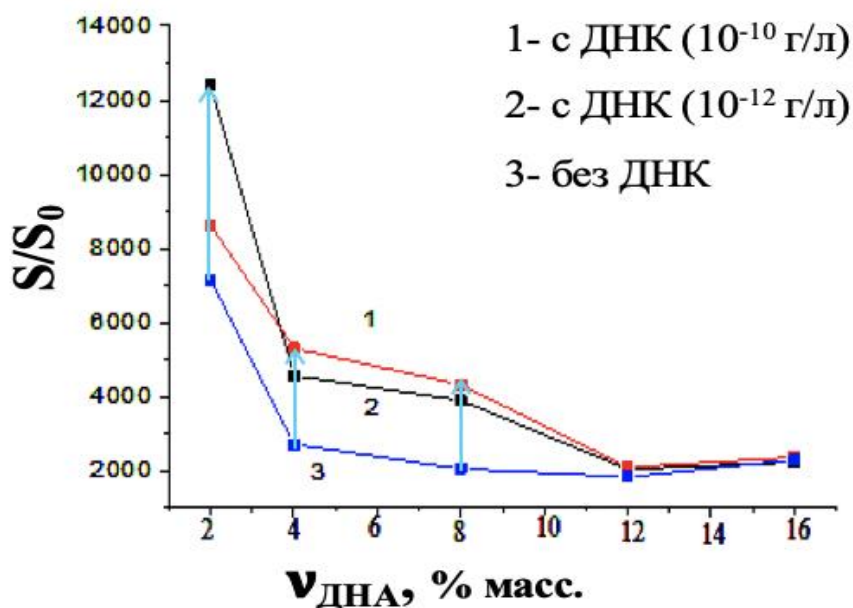
нанесение на поверхность ДНК ( $10^{-10}$  г/л) приводит к снижению интенсивности УФЛ в 1.7 раза (420 ед), а нанесение ДНК ( $10^{-12}$  г/л) приводит к дальнейшему падению интенсивности в 3.2 раза (230 ед) и батохромному сдвигу полосы УФЛ на 9 нм (с 363 нм до 372 нм).

Для 4% масс. ДНА УФЛ для концентрации ДНК  $10^{-10}$  г/л равна 200 ед. и что в 1.2 раза больше УФЛ без ДНК – 170 ед. ДНК в концентрации  $10^{-12}$  г/л приводит к тушению УФЛ в 2.2 раза с батохромным смещением полосы на 10 нм (с 362 нм до 372 нм).

Для 8 и 12 % масс. ДНА ДНК ( $10^{-10}$  г/л) увеличивает УФЛ в 1.2 и 1.1 раза соответственно. А нанесение ДНК в концентрации  $10^{-12}$  г/л тушит УФЛ в 3.3 раза и 1.3 раза соответственно.

Как уже было отмечено выше, присутствие 16% масс. ДНА приводит к исчезновению пика при 363 нм. Добавка ДНК двух концентраций приводит к восстановлению этого пика. При добавлении ДНК ( $10^{-10}$  г/л) УФЛ возрастает в 2 раза, при добавлении ДНК ( $10^{-12}$  г/л) УФЛ увеличивается в 1.7 раз. Пик интенсивности при 380 нм в присутствии ДНК уменьшается в 1.4 раза для  $10^{-10}$  г/л и в 1.6 для  $10^{-12}$  г/л.

Зависимость интегральной интенсивности УФЛ (площади под кривой спектра УФЛ) оксида цинка от количества ДНА в пленке, в том числе под действием ДНК, приведены на рисунке 44. Зависимость интегральной интенсивности УФЛ незначительно, но все же отличается от зависимости интенсивности в максимуме полосы (рисунок 39). Интересно, что меньшая концентрация ДНК в растворе, наносимом на поверхность пленок, приводит к наибольшим изменениям величины УФЛ, причем величина тушения или возгорания УФЛ под действием ДНК снижается с ростом количества ДНА в пленке.



**Рисунок 44** – Зависимость интегральной интенсивности УФЛ от концентрации ДНА в пленке  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{ДНА}$ : 1 – под действием ДНК ( $10^{-10}$  г/л); 2 – под действием ДНК ( $10^{-12}$  г/л); 3 – без ДНК

В результате были получены пленки  $\text{ZnO}$ , 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.  $\text{ZnO}$  влияет на оптические свойства материала. Для разработки чувствительных элементов больше пригодны пленки с малым содержанием ДНА из-за наиболее интенсивной люминесценции в ультрафиолетовой области и существенного ее изменения под действием ДНК [177, 195].

Пленки с содержанием ДНА могут быть полезны для разработки оптоэлектронных устройств из-за возможности уменьшения величины оптической запрещенной зоны [188].

Подобные материалы с развитой поверхностью, представляет интерес для создания и их использования в области фундаментальных исследований, например, исследование механизмов формирования наноразмерных

супрамолекулярных комплексов, создания поверхностей для селективного образования и стабилизации структур определенного типа.

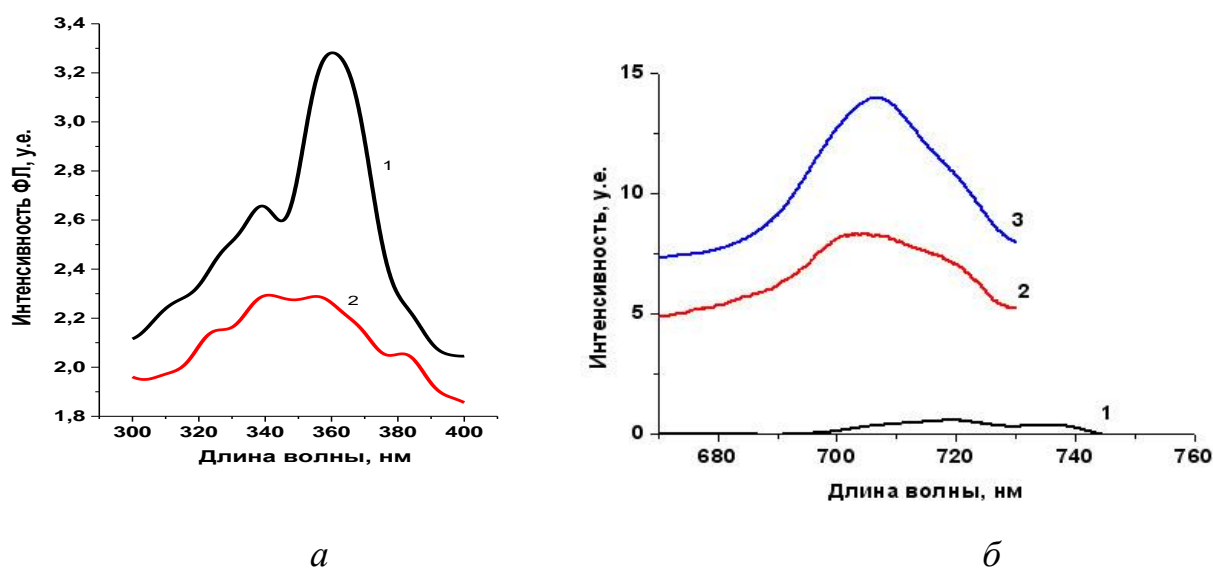
Фундаментальные исследования изменения люминесцентных свойств композитных материалов на основе ZnO при взаимодействии с биомакромолекулами, биоорганическими соединениями, перспективны в плане моделирования процессов переноса энергии в природных биофизических системах, определения фотофизических свойств наноразмерных агрегатов спектральными методами.

#### **4.1.1. Влияние ДНК и порфирина на оптические характеристики пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА**

В последние годы большое значение приобрели исследования взаимодействия ДНА с биологическими структурами и биомакромолекулами. Их используют, например, для лечения опухолей, при разработке биосенсоров и биосовместимых имплантатов [196, 197].

При взаимодействии с биомакромолекулами ДНА существенно меняют свои свойства, что чрезвычайно важно для биомедицинских исследований, поскольку основным принципом создания новых физиологически активных веществ является взаимосвязь между структурой вещества и его флуоресцентными свойствами.

В данном исследовании рассматривается взаимодействие двух важных для биомедицинской практики молекул - тетрафенилпорфирина (ТФП) и молекулы ДНК с наноалмазами в тонких пленках, полученных методом центрифугирования (спин-коатинг) на поверхности тонкой пленки оксида цинка. Были зарегистрированы спектры УФЛ пленок с ДНК и ДНА в смеси с порфирином для исследования их взаимодействия. Они представлены на рисунке 45.



**Рисунок 45** – Спектры флуоресценции пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>: *а*, кривая 1 – с ДНК (10<sup>-11</sup> г/л) + ДНА; *а*, кривая 2 – с ДНК (10<sup>-11</sup> г/л) без ДНА; *б*, кривая 1 – с ДНА без ДНК; *б*, кривая 2 – с добавлением порфирина; *б*, кривая 3 – порфирин с ДНК

Спектры флуоресценции смеси ДНК и ДНА характеризуются ярко выраженным максимумом в области 360 нм. Интенсивность УФЛ пленок с ДНА, выше почти на 50% для однокомпонентной смеси ДНК той же концентрации. Флуоресценция ДНК в области 360 нм относится к флуоресценции нуклеотидов, в частности гуанина. Таким образом, присутствие наноалмаза в комплексе с ДНК усиливает флуоресценцию нуклеотидов.

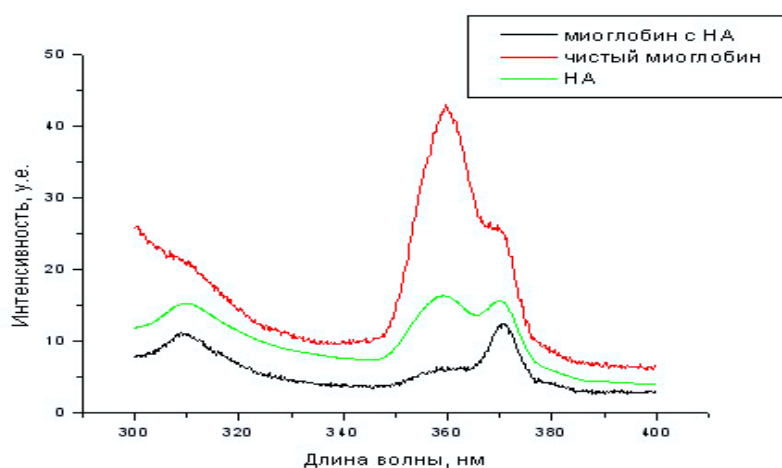
Наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции пленок порфиринов с наноалмазами по сравнению с пленками индивидуального порфирина. Кроме того, усиление флуоресценции сопровождается небольшим батохромным сдвигом максимума, что, по-видимому, связано с взаимодействием порфирина с ДНК. Таким образом, было обнаружено, что ДНК оказывает сенсбилизирующее действие на люминесценцию многокомпонентных пленок. Поэтому, их использование в доклинических исследованиях в области фотодинамической терапии может быть перспективным [198].

#### 4.1.2. Влияние миоглобина на оптические характеристики пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА

Детонационные наноалмазы – эффективные наноносители в системах доставки биологически активных веществ. Так же, они обладают оптимальной совокупностью физико-химических свойств и имеют самую низкую токсичность и высокую биосовместимость из всех углеродных наночастиц [196, 199]. Поэтому ДНА используются в лечении онкологий и создании биосенсоров, а в наномедицине - как система доставки лекарственных веществ [200].

Таковыми наночастицами можно модифицировать различные биомолекулы типа миоглобина, который отвечает за транспортировку кислорода к митохондриям в мышечных тканях.

Были проведены исследования по взаимодействию биомолекул миоглобина с детонационными наноалмазами. Методом флуоресцентной спектроскопии были получены спектры флуоресценции раствора миоглобина с ДНА, контрольные спектры чистого миоглобина и водного раствора наноалмазов. Изменения спектральных характеристик имели практически одинаковый вид для всех образцов, поэтому в качестве примера на рисунке 46 приведены спектры флуоресценции образца с концентрацией  $10^{-4}$  М.



**Рисунок 46** – Спектры УФЛ пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:ДНА с миоглобином и без него



Выявлено, что ДНА дают свой вклад во флуоресценцию белкового раствора, а именно происходит ее тушение, которое сопровождается bathochromным смещением максимума флуоресценции [198].

#### **4.2. Предложения по внедрению**

В диссертации получены результаты, которые могут быть применены в различных областях науки и техники, в том числе и в различных областях нанотехнологий.

Во-первых, результаты исследования могут быть использованы для создания чувствительных элементов биосенсоров. Разработанные системы позволяют регистрировать малые концентрации биомакромолекул методами флуоресцентной спектроскопии. Термин биосенсор применяется для сенсоров, использующих биомолекулы в качестве элементов селективного распознавания. Эти биологические элементы распознавания избирательно реагируют с анализируемым веществом, и затем биохимическая реакция регистрируется датчиком, который посылает сигнал на считывающее устройство.

Биосенсоры используются для обнаружения молекул-мишеней или для аналитических исследований бимолекулярного взаимодействия с другими молекулами или твердыми поверхностями. В работе было продемонстрировано взаимодействие тонких пленок оксида цинка с допантами с ДНК. ДНК оказалась относительно инертной матрицей для внедрения, переноса и регистрации различных белков. А изменения УФЛ свойств пленок оксида цинка с допантами при взаимодействии с биомакромолекулами могут использоваться в моделировании процессов переноса энергии в биофизических системах. Тонкие пленки ZnO, допированные РЗЭ и наноструктурами доказали свой потенциал в качестве биоматериала для приложений биочувствительности.

Детонационные наноалмазы на тонких пленках оксида цинка являются перспективными наноносителями в системах доставки биологически активных и

лекарственных веществ. Это связано с тем, что наночастицы ZnO и ДНА нетоксичны, не обладают мутагенными и канцерогенными свойствами, и являются биосовместимыми. Система доставки предполагает направленный транспорт лекарственного вещества в заданную область организма или клетку. Наночастицы повышают биодоступность лекарства и снижают его токсичность.

Во-вторых, пленки оксида цинка являются перспективным материалом для оптоэлектроники. В работе были получены тонкие пленки с увеличенной прозрачностью и с более высокой интенсивностью в УФ-области, что достигалось допированием. Одним из оптоэлектронных применений являются диодные структуры, которые излучают в УФ-диапазоне, это связано с высокой энергией экситонов, равной 60 мэВ. Новый материал оксида цинка с допантами может составить конкуренцию нитриду галлия, распространенному в производстве светодиодов. Оксид цинка с допантами имеет фотоотклик и поэтому может применяться в фотодиодах. А благодаря высокой излучательной рекомбинации экситона, перспективно использовать оксид цинка для создания полупроводниковых лазеров.

В третьих, в плане промышленного внедрения наиболее перспективным применением пленок оксида цинка является тонкопленочная фотовольтаика. Интерес к тонким пленкам оксида цинка в этой области связан с поиском альтернативы дорогостоящим прозрачным электродам на основе оксида индия – олова (ИТО). Оксид индия-олова широко применяется в качестве ППО в тонкопленочных солнечных элементах. ППО – широкозонный полупроводник с прозрачностью около 90%. В связи с тем, что природные запасы индия сильно ограничены, это делает материал дорогостоящим. Но по оптическим и электрическим свойствам альтернативой является оксид цинка, который на порядок дешевле и доступнее оксида индия-олова. Допирование оксида цинка привело к увеличению прозрачности и сенсбилизации пленки и к более развитому рельефу поверхности, следовательно, при прохождении через его слой происходит рассеяние солнечного излучения, что важно для высококачественных

солнечных элементов.

Группой ученых Мухамедом Хамди и др. [201] в 2021 году были проведены глобальные исследования, направленные на определения эффективных средств защиты от постоянно возникающих патогенных респираторных вирусов, в том числе, короновирусной инфекции COVID-19. Борьба с коронавирусом как с модельным респираторным вирусом путем перепрофилирования существующих терапевтических агентов может быть решающим фактором в этой борьбе. Использование наноразмерного оксида цинка (ZnO), основанное на его хорошо продемонстрированном лечебном применении против вирусов простого герпеса и гриппа, было бы благоприятным подходом. *In silico* молекулярный докинг был проведен, чтобы предположить возможное взаимодействие между НЧ ZnO и мишенями COVID-19, включая рецептор ACE2, РНК-зависимую РНК-полимеразу COVID-19 и основную протеазу. Также оценили клеточную интернализацию НЧ ZnO с использованием клеток фибробластов легких человека. Получены оптимизированные гексагональные и сферические наноструктуры ZnO с размером кристаллитов  $11.50 \pm 0.71$  нм и положительным зарядом. В результате, было обнаружено удачное связывание НЧ ZnO с тремя протестированными мишенями COVID-19 посредством образования водородной связи. Кроме того, было продемонстрировано повышенное дозозависимое поглощение клетками. Полученные результаты свидетельствуют о многообещающей компетенции НЧ ZnO для вспышек инфекций дыхательных путей, что позволяет рассматривать их либо как отдельный вариант, либо как комбинацию с другими фармакологически эффективными веществами для футуристических экспериментов и передачи технологий в клинику.

## 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 – эффект Бурштейна-Мосса. А при легировании 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  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  ионами лантаноидов приводит к возрастанию интенсивности люминесценции  $\text{ZnO}$  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  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ +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 биомолекулярных соединений методом флуоресцентной спектроскопии вплоть до  $10^{-12}$  г/л.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Kalpana, V. N. A Review on Green Synthesis, Biomedical Applications, and Toxicity Studies of ZnO NPs / V. N. Kalpana, V. Devi Rajeswari // *Bioinorg Chem Appl.* – 2018. – No 3569758.
2. Galdámez-Martinez, A. Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review / A. Galdámez-Martinez, G. Santana, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, A. Dutt // *J. Nanomaterials.* – 2020. – Vol. 10, № 5. – P. 1–23.
3. Carofiglio, M. Iron-Doped ZnO Nanoparticles as Multifunctional Nanoplatforms for Theranostics / M. Carofiglio, M. Laurenti, V. Vighetto // *J. Nanomaterials.* – 2021. – Vol. 11, № 10. – P. 2628–2651.
4. Carofiglio, M. Doped Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Potential Use in Nanomedicine / M. Carofiglio, S. Barui, V. Cauda, M. Laurenti // *J. Appl. Sci.* – 2020. – Vol. 0, № 15. – P. 5194–5214.
5. Bhogale, A. Systematic investigation on the interaction of bovine serum albumin with ZnO nanoparticles using fluorescence spectroscopy / A. Bhogale, N. Patel, P. Sarpotdar, J. Mariam, PM. Dongre, A. Miotello, DC. Kothari // *J. Colloids Surf B Biointerfaces.* – 2013. – Vol. 102. – P. 257–264.
6. Takahashi, K. Wide bandgap semiconductors : fundamental properties and modern photonic and electronic devices / K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu // J. Springer: Wide bandgap semiconductors. – 2007. – P. 25–96.
7. Brennan, K. Topics in High Field Transport in Semiconductors / K. Brennan, P.P. Ruden – Book: World Scientific Publishing Co.Pte. Ltd., 2001. – 200 p.
8. Lutz, J. Semiconductor power devices physics, characteristics, reliability / J. Lutz, H. Schlangenotto, U. Scheuermann, R. De Doncker – New York: Springer, 2011. – 538 p.
9. Kasap, S. Springer handbook of electronic and photonic materials / S. Kasap, P. Capper – New York: Springer, 2006. – 200 p.
10. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М:

Изд-во «Мир», 1973. – 456 с.

11. Xu, W. Mixed lanthanide oxide nanoparticles as dual imaging agent in biomedicine / W. Xu, B. A. Bony, C. R. Kim, J. S. Baeck, Y. Chang, J. E. Bae, K. S. Chae, T. J. Kim, G. H. Lee // *J. Scientific Reports*. – 2013. Vol. 3 – No 3210. doi: 10.1038/srep03210
12. Bridot, J. L. Hybrid Gadolinium Oxide Nanoparticles: Multimodal Contrast Agents for in Vivo Imaging / J. L. Bridot, A. C. Faure, S. Laurent, C. Rivière, C. Billotey, B. Hiba, M. Janier, V. Jossierand, J.-L. Coll, L. Vander Elst, R. Muller, S. Roux, P. Perriat, O. Tillement // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. Vol. 129, № 16. – P. 5076–5084.
13. Casanova, D. Single europium-doped nanoparticles measure temporal pattern of reactive oxygen species production inside cells / D. Casanova, C. Bouzigues, T. L. Nguyễn, R.O. Ramodiharilafy, L. Bouzahir-Sima, T. Gacoin, J. P. Boilot, P. L. Tharaux, A. Alexandrou // *J. Nature Nanotechnology*. – 2009. Vol. 4. – P. 581–585.
14. Bünzei, J. C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging / J. C. G. Bünzei // *J. Chem. Rev.* – 2010. Vol. 110, № 5. – P. 2729–2755.
15. Bouzigues, C. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles / C. Bouzigues, T. Gacoin, A. Alexandrou // *ACS Nano*. – 2011. Vol. 5, № 11. – P. 8488–8505.
16. Heikenfeld, J. Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Eu-doped GaN / J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn, A. J. Steckl // *J. Applied Physics Letters*. – 1999. Vol. 75, № 9. – P. 1189–1191.
17. Peng, H. Spectroscopic and energy transfer studies of Eu<sup>3+</sup> centers in GaN / H. Peng, C.-W. Lee, H. O. Everitt // *Journal of Applied Physics*. – 2007. Vol. 102, № 7. – P. 073520–073529.
18. Chen, G. Eu<sup>3+</sup> Ion Luminescence Spectra from Lanthanide Sesquioxides Exhibiting Three Different Crystal Structures / G. Chen, R. G. Haire, J. R.

- Peterson // *J. Applied Spectroscopy*. – 1992. Vol. 46, № 2. – P. 273–276.  
doi:10.1063/1.2783893
19. Driesen, K.  $\text{Eu}^{3+}$  as a probe for rare-earth dopant site structure in nano-glass-ceramics / K. Driesen, V. K. Tikhomirov, C. Grller-Walrand // *Journal of Applied Physics*. – 2007. Vol. 102, № 2. – P. 024312–024316.
  20. Favennec, P. N. Luminescence of erbium implanted in various semiconductors. IV, III-V and II-VI materials / P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, Y. Le Guillou // *J. Electronics Letters*. – 1989. Vol. 25, № 11. – P. 718–719.
  21. Bol, A. A. On the incorporation of trivalent rare earth ions in II-VI semiconductor nanocrystals / A. A. Bol, R. Van Beek, A. Meijerink // *J. Chemistry of Materials*. – 2002. Vol. 14, № 3. – P. 1121–1126.
  22. Liu, Y. Optical spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+}$  doped ZnO nanocrystals / Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, X. Chen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. Vol. 112, № 3. – P. 686–694.
  23. Xueyuan, C. Recent Progress on Spectroscopy of Lanthanide Ions Incorporated in Semiconductor Nanocrystals / C. Xueyuan, L. Wenqin, L. Yongsheng, L. Guokui // *Journal of Rare Earths*. – 2007. Vol. 25, № 5. – P. 515–525.
  24. Dhanaraj, G. *Springer Handbook of Crystal Growth* / G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley – Berlin, Germany: Springer, 2010. – 1791 p.
  25. Lima, S. A. M. Low-voltage electroluminescence of europium in zinc oxide thin films / S. A. M. Lima, M. R. Davolos // *J. Applied Physics Letters*. – 2007. Vol. 90, № 2. – P. 023503–023505.
  26. Kim, H. Silver Schottky contacts to a -plane bulk ZnO / H. Kim, D.W. Kim // *Journal of Applied Physics*. – 2010. Vol. 108, № 7. – P. 074514–074519.
  27. Pearton, S. *GaN and ZnO-based Materials and Devices* / S. Pearton – Dordrecht: Springer, 2012. – 504 p.
  28. Janotti, A. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor / A. Janotti, C. G. Van De Walle // *Reports on Progress in Physics*. – 2009. Vol. 72, № 12. – P.



- 126501–126530.
29. Guo, W. Epitaxial growth and properties of ZnO thin films on si substrates / W. Guo – Dissertation in Materials Science and Engineering The University of Michigan, USA, 2010. – 176 p.
  30. Baca, A. G. State-of-the-art program on compound semiconductors 50 (SOTAPOCS 50) and processes at the semiconductor solution interface 3 / A. G. Baca, C. O'Dwyer, J. Brown, P. Nam // SciTech Book News, 2009. – Vol. 19, № 3. – 433 p.
  31. Mulkidjanian, A. Y. On the origin of life in the Zinc world: 1. Photosynthesizing, porous edifices built of hydrothermally precipitated zinc sulfide as cradles of life on Earth / A. Y. Mulkidjanian // J. Biology Direct. – 2009. Vol. 4, № 26. – P. 1–39.
  32. Wang, Z. L. Towards self-powered nanosystems: From nanogenerators to nanopiezotronics / Z. L. Wang // Adv. Funct. Mater. – 2008. Vol. 18. – P. 3553–3567. doi:10.1002/adfm.200800541
  33. Cao, L. Facile and inexpensive fabrication of zinc oxide based bio-surfaces for C-reactive protein detection / L. Cao, J. Kiely, M. Piano, R. Luxton // Sci Rep. – 2018. Vol. 8. – P. 12687.
  34. 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, G. K. Chudinova // Laser Physics Letters. – 2019. Vol. 16, № 8. – P. 085901.
  35. Gschneidner, K. A. Industrial Applications of Rare Earth Elements / K. A. Gschneidner, Jr // ACS Symposium Series. American Chemical Society. Washington. – 1981. Vol. 164.
  36. Wu, X. Upconversion Nanoparticles: A Versatile Solution to Multiscale Biological Imaging / X. Wu, G. Chen, J. Shen, Z. Li, Y. Zhang, G. Han // J. Bioconjug. Chem. – 2015. Vol. 26, № 2. – P. 166–175.
  37. Demidenko, V. A. Scintillation properties of ceramics based on zinc oxide / V.

- A. Demidenko, E. I. Gorokhova, I. V. Khodyuk, O. A. Khristicha, Sergey B. Mikhrin, P. A. Rodnyi // Elsevier: Radiation Measurements. – 2007. Vol. 42, № 4–5. – P. 549–552.
38. Li, W. Characteristics of ZnO:Zn phosphor thin films by post-deposition annealing / W. Lia, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li, J. Xu // Elsevier: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2000. Vol. 169, № 1–4. – P. 59–63.
39. Suwanboon, S. Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method / S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Sukolrat, N. Muensit, // Ceramics International. – 2013. Vol. 39. – P. 2811–2819.
40. Zamiri, R. Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wetchemical method / R. Zamiri, A. Lemos, A. Reblo, H. A. Ahangar, J. Ferreira // Ceramics International. – 2014. Vol. 40. – P. 523–529.
41. Lang, J. Synthesis, characterization and photoluminescence property of La-doped ZnO nanoparticles / J. Lang, Y. Fang, Q. Zhang, J. Wang, T. Li, X. Li, Q. Han, D. Wang, M. Wei, J. Yang // Applied Physics A. – 2016. Vol. 122. – P. 873.
42. Xu, X. Excellent acetone sensor of La-doped ZnO nanofibers with unique bead-like structures / X. Xu, Y. Chen, S. Ma, W. Li, Y. Mao // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. Vol. 213. – P. 222–233.
43. 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. Vol. 30, №12. – P. 125602.
44. Becker, P. C. Erbium-doped fiber amplifiers : fundamentals and technology / P. C. Becker, N. A. Olsson, J. R. Simpson // J. Optics and photonics. – 1999.
45. Digonnet, M. J. F. Rare earth doped fiber lasers and amplifiers / M. J. F. Digonnet – New York: Marcel Dekker, 1993.

46. Wybourne, B. G. Spectroscopic properties of rare earths / B. G. Wybourne – New York: Interscience Publishers, 1965.
47. Gschneidner, K. A. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, J.-C. Bunzli – Amsterdam: Elsevier, 2007. Vol. 37.
48. Dieke, G. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals / G. Dieke – New York, USA: John Wiley & Sons, Inc, 1968.
49. Hanaoka, K. Development of a Zinc Ion-Selective Luminescent Lanthanide Chemosensor for Biological Applications / K. Hanaoka, K. Kikuchi, H. Kojima, Y. Urano, T. Nagano // J. Am. Chem. Soc. – 2004. Vol.126, №39. – P. 12470–12476.
50. Hahn, E. C. Piezoelectric Crystal Detectors and Their Applications / E. C. Hahn – Ph.D. dissertation, University of New Orleans, 1988.
51. Mason, W. P. Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics / W. P. Mason – Princeton, NJ: Van Nostrand, 1950.
52. Guilbault, G. G. Analytical Uses of Piezoelectric Crystals: A Review / G. G. Guilbault, J.M. Jordan // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1988. Vol.19, №1. – P. 1–28.
53. Heising, R. A. Quartz Crystal for Electrical Circuits / R. A. Heising – New York: Van Nostrand, 1946. – 24 p.
54. Ho, M. Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances / M. Ho, C. Lu, A.W. Czanderna // Amsterdam: Elsevier/North Holland, 1984.
55. Sze, S. M. Book: Semiconductor Sensors / S. M. Sze, A.S. Dewa, W.H. Ko – New York: Wiley Interscience, 1994. – 415 p.
56. Hall, E. A. H. Book: Biosensors / E. A. H. Hall – Springer Berlin Heidelberg, 2013. – 417 p.
57. Diamond, D. Principles of Chemical and Biological Sensors / D. Diamond – New York: John Wiley & Sons, 1998. – 334 p.
58. Lowe, C. R. An Introduction to the Concepts and Technology of Biosensors /

- C. R. Lowe // *J. Biosensors.* – 1985. Vol.1, №1. – P. 3–16.
59. Rogers, K. R. *Biosensors for Environmental Applications* / K. R. Rogers // Elsevier: *Biosensors Bioelectronics.* – 1995. Vol.10, № 6–7. – P. 533–541.
60. Turner, A. P. F. *Current Trends in Biosensor Research and Development* / A. P. F. Turner // *Sensors Actuators.* – 1989. Vol.17. – P. 433–450.
61. Aryaa, S. K. Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review / S. K. Aryaa, S. Saha, J. E. Ramirez-Vick // *Analytica Chimica Acta.* – 2012. Vol. 737. – P. 1–21. doi:10.1016/j.aca.2012.05.048
62. Cohen, J. D. Programming multipleprotein patterns on a single DNA nanostructure / J. D. Cohen, J. P. Sadowski, P. B. Dervan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. Vol. 130. – P. 402–403.
63. Williams, B. A. R. Self-Assembled peptide nanoarrays: an approach to studying protein-protein interactions / B. A. R. Williams, K. Lund, Y. Liu, H. Yan, J. C. Chaput // *J. Angewandte Chem.* – 2007. Vol. 46, № 17. – P. 3051–3054.
64. Liu, K. ZnO-based ultraviolet photodetectors *Sensors* / K. Liu, M. Sakurai, M. Aono // *MDPI: Sensors.* – 2010. Vol. 10, № 9. – P. 8604–8634.
65. Sacca, B. Functionalization of DNA nanostructures with proteins / B. Sacca, C. M. Niemeyer // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. Vol. 40, № 12. – P. 5910–5921.
66. Omerzu, A. Strong correlations in highly electron-doped Zn (II)-DNA complexes / A. Omerzu, B. Anzelak, I. Turel, J. Strancar, A. Potocnik, D. Arcon, I. Arcon, D. Mihailović, H. Matsui // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. Vol. 104, № 15. – P. 156804.
67. Lee, J. S. Cooperative conformational change in duplex DNA induced by Zn<sup>2+</sup> and other divalent metal ions / J. S. Lee, L. J. P. Latimer, R. S. A. Reid // *J. Biochem. Cell Biol.* – 1993. Vol. 71. – P. 162–168.
68. Dugasani, S. R. Tunable near white light photoluminescence of lanthanide ion (Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Tb<sup>3+</sup>) doped DNA nanostructures / S. R. Dugasani, B. Park, B.

- Gnapareddy, S. R. Pamanji, S. Yoo, K. W. Lee, S. Lee, S. C. Jun, J. H. Kim, C. Kim, S. H. Park // *J. RSC Advances*. – 2015. Vol. 5, № 69. – P. 55839–55846.
69. Dugasani, S. R. Energy band gap and optical transition of metal ion modified double crossover DNA lattices / S. R. Dugasani, T. Ha, B. Gnapareddy, K. Choi // *J. ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. Vol. 6, № 20. – P. 17599–17605.
70. Krasteva, L. K., Synthesis and characterization of nanostructured layers of zinc oxide for sensors / L. K. Krasteva, D. T. S. Dimitrov, K. I. Papazova, N. K. Nikolaev, T. V. Peshkova, V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, S. S. Karpova, N. V. Kaneva // *J. Springer: Semiconductors*. – 2013. Vol. 47, № 4. – P. 564–569.
71. 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. – Vol. 18, № 3. – P. 035601.
72. Seshan, K. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications (2nd Edition) / K. Seshan – William Andrew Publishing/Noyes, 2002. – 629 p.
73. Dietrich, C. P. Pulsed-Laser Deposition of ZnO Nanowires / C. P. Dietrich, M. Grundmann // *Wide Band Gap Semiconductor Nanowires 1*. – 2014. – P. 303–323.
74. Pandey, B. Temperature dependent formation of ZnO and Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nanoparticles by ion implantation and thermal annealing / B. Pandey, D. L. Weathers // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2014. – Vol. 332. – P. 359–363.
75. Rashid, J. ZnO-nanoparticles thin films synthesized by RF sputtering for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in synthetic wastewater / J. Rashid, M. A. Barakat, N. Salah, S. S. Habib // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 23. – P. 134–139.

76. Park, S. H. Effect of Electric Bias on the Deposition Behavior of ZnO Nanostructures in the Chemical Vapor Deposition Process / S. H. Park, J. W. Park, S. M. Yang, K. H. Kim, N. M. Hwang // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, № 44. – P. 25047–25052.
77. Xu, L. Photoluminescent behavior of ZnO nanoparticles in a sandwich-like structure SiO<sub>x</sub>/ZnO/SiO<sub>x</sub> / L. Xu, G. Zheng, M. Lai, F. Xian, S. Pei, J. Wang, L. Qian, F. Gu // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. – 2017. – Vol. 137, № C. – P. 142–147.
78. Elsayed, E. M. Preparation of ZnO nanoparticles using electrodeposition and co-precipitation techniques for dye-sensitized solar cells applications / E. M. Elsayed, A. E. Shalan, M. M. Rashad // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2014. – Vol. 25, № 8. – P. 3412–3419.
79. Peng, Y. Y. White-light emitting ZnO-SiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films prepared by sputtering method / Y. Y. Peng, T. E. Hsieh, C. H. Hsu // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. – 2006. – Vol. 891. – P. 533–538.
80. Panprom, P. Nanocrystal-ZnO thin film deposition by a novel reactive gas-timing RF magnetron sputtering provided for UV photodetectors / P. Panprom, S. Porntheeraphat, Win Bunjongpru, T. Tiwawong, W. Yamwong, C. Hruanun, Amporn Poyai, J. Nukeaw // *J. Advanced Materials Research*. – 2010. – Vol. 93–94. – P. 537–540.
81. Kumar, V. V. S. Influence of Zn concentration on the size and optical properties of ZnO nanocrystals in silica matrix grown by RF co-sputter deposition / V. V. S. Kumar, F. Singh, S. Ojha, D. Kanjilal // *Advanced Materials Letters*. – 2013. – Vol. 4, № 5. – P. 343–346.
82. Kumar, V. V. S. Enhancement in visible luminescence from nanocomposite ZnO-SiO<sub>x</sub> thin films due to annealing / V. V. S. Kumar, D. Kanjilal // *Functional Materials Letters*. – 2014. – Vol. 7, № 2. – P. 1450007.
83. Amekura, H. A short review and present status of ZnO nanoparticle formation by ion implantation combined with thermal oxidation / H. Amekura, O. A.

- Plaksin, N. Umeda, Y. Takeda, N. Kishimoto, C. Buchal // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. – 2005. – Vol. 908. – P. 87–92.
84. Zhi, Z. Z. Effects of annealing temperature on optical properties of ZnO nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrix thin films / Z. Z. Zhi, Y. Qi, H. Z. Yang, J. H. Wang, X. M. Yu, B. S. Zhang // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2007. – Vol. 40, № 14. – P. 4281.
85. Yu, Y. Enhanced emissions of Eu(3+) by energy transfer from ZnO quantum dots embedded in SiO<sub>2</sub> glass / Y. Yu, Y. Wang, D. Chen, P. Huang, E. Ma, F. Bao // *J. Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19, № 5. – P. 055711.
86. Liu, Y. Optical Spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> Doped ZnO Nanocrystals / Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, X. Chen // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, № 3. – P. 686–694.
87. Lin, T. Luminescence enhancement due to energy transfer in ZnO nanoparticles and Eu<sup>3+</sup> ions co-doped silica / T. Lin // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520, № 17. – P. 5815–5819.
88. Armelao, L. Sol-gel synthesis and characterization of ZnO-based nanosystems / L. Armelao, M. Fabrizio, S. Gialanella, F. Zordan // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 394, № 1–2. – P. 90–96.
89. Znaidi, L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review / L. Znaidi // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. – 2010. – Vol. 174, № 1–3. – P. 18–30.
90. Huang, Y. M. Wavelength tunable photoluminescence of ZnO/porous Si nanocomposites / Y. M. Huang, Q. L. Ma, B. G. Zhai // *Journal of Luminescence*. – 2013. – Vol. 138. – P. 157–163.
91. Pita, K. Annealing temperature and environment effects on ZnO nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>: a photoluminescence and TEM study / K. Pita, P. Baudin, Q. Vu, R. Aad, C. Couteau, G. Lerondel // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – Vol. 8, № 1. – P. 517.
92. de Leeuw, D. M. Sol-gel process for producing luminescent thin film, and film

- so produced and devices utilizing same / D. M. de Leeuw, W. K. Zwicker, R. N. Bhargava – ed: Google Patents, 1990.
93. Tsay, C. Y. Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method / C. Y. Tsay, K. S. Fan, S. H. Chen, C. H. Tsai // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 495, № 1. – P. 126–130.
  94. Khiari, M. Preparation of Very Thin Zinc Oxide Films by Liquid Deposition Process: Review of Key Processing Parameters / M. Khiari, M. Gilliot, M. Lejeune, F. Lazar, A. Hadjadj // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12, № 1. – P. 65.
  95. Ibrahim, N. B. Effect of aging time on the optical, structural and photoluminescence properties of nanocrystalline ZnO films prepared by a sol–gel method / N. B. Ibrahim, S. M. Al-Shomar, S. H. Ahmad // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 283. – P. 599–602.
  96. Li, Y. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method / Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, A. Wang // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 256, № 14. – P. 4543–4547.
  97. Ivanova, T. Study of ZnO sol–gel films: Effect of annealing / T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen // *Materials Letters*. – 2010. – Vol. 64, № 10. – P. 1147–1149.
  98. Raoufi, D. The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films / D. Raoufi, T. Raoufi // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255, № 11. – P. 5812–5817.
  99. Yarin, A. L. Drop Impact Dynamics: Splashing, Spreading, Receding, Bouncing / A. L. Yarin // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 2006. – Vol. 38. – P. 159–192.
  100. Emslie, A. G. Flow of viscous liquid on a rotating disk / A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck // *Journal of applied physics*. – 1958. – Vol. 29, № 5. – P. 858.
  101. Hong, Y. Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method / Y. Hong, H. Kim, G. Lee // *Applied physics letters*. – 2002. –



- Vol. 80, № 5. – P. 844–846.
102. Linder, S. Potentials, Limitations, and Trends in High Voltage Silicon Power Semiconductor Devices / S. Linder // Proc. of the 9th ISPS, Prague. – 2008. – Vol. 98. – P. 11–20.
  103. Pearton, S. Book: GaN and ZnO-based Materials and Devices / S. Pearton – Dordrecht: Springer, 2012. – 504 p.
  104. Ginley, D. Handbook of Transparent Conductors / D. Ginley, H. Hosono, D. Paine – Dordrecht: Springer, 2010.
  105. Bergman, J. Handbook of luminescent semiconductor materials. J. Bergman, L. McHale – Boca Raton, FL: CRC Press, 2012.
  106. Lampert, M. A. Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetallic solids / M. A. Lampert // Physical Review Letters. – 1958. – Vol. 1, № 12. – P. 450–453.
  107. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – М. Химия, 1979. – 480 с.
  108. Морозов, В. В. Методы обработки результатов физического эксперимента / В. В. Морозов, Б. Е. Сobotковский, И. Л. Шейнман. – СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2004. – 64 с.
  109. Monteiro, Jorge H. S. K. Recent Advances in Luminescence Imaging of Biological Systems Using Lanthanide(III) Luminescent Complexes / Jorge H. S. K. Monteiro // Molecules. – 2020. – Vol. 25, № 9. – P. 2089. doi:10.3390/molecules25092089
  110. Суздаев, И. П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М.: ЛИБРОКОМ, 2014.
  111. Shi, L. Optical and Electrical Performance of SnO<sub>2</sub> Capped ZnO Nanowire Arrays / L. Shi, Y. Xu, S. Hark, Y. Liu, S. Wang, L. M. Peng, K. Wong, Q. Li // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7, № 12. – P. 3559–3563.
  112. Mazumder, N. Enhanced Ultraviolet Emission from Mg Doped SnO<sub>2</sub>

- Nanocrystals at Room Temperature and Its Modulation upon H<sub>2</sub> Annealing / N. Mazumder, D. Sen, S. Saha, U. K. Ghorai, N. S. Das, K. K. Chattopadhyay // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117, № 12. – P. 6454–6461.
113. Xu, F. Synthesis and Photoluminescence of Assembly-Controlled ZnO Architectures by Aqueous Chemical Growth / F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, Y. Liu // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, № 3. – P. 1052–1059.
114. 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. – Vol. 1092 – No 012136.
115. Sviridov, D. T. Optical properties of ions of transition metals in crystals / D. T. Sviridov, P. K. Sviridova, Y. F. Smirnov // *J. Nauka.* – 1976. – 266 p.
116. Mal'chukova, E. V. Luminescence of aluminoborosilicate glasses doped with Gd<sup>3+</sup> ions / E. V. Mal'chukova, A. I. Nepomnyashchikh, B. Boizot // *Physics of the solid state.* – 2010. – Vol. 52, № 9. – P. 1919–1924.
117. Perumal, V. Characterization of Gold-Sputtered Zinc Oxide Nanorods - a Potential Hybrid Material / V. Perumal, U. Hashim, S. C. B. Gopinath, H. R. Prasad, W. W. Liu, S. R. Balakrishnan, T. Vijayakumar, R. A. Rahim // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – Vol. 31, № 11. – P. 11–31.
118. Singh, T. Surface plasmon enhanced bandgap emission of electrochemically grown ZnO nanorods using Au nanoparticles / T. Singh, D. K. Pandya, R. Singh // *Thin Solid Films.* – 2012. – Vol. 520, № 14. – P. 4646–4649.
119. Fang, Y. Synthesis and field emission properties of different ZnO nanostructure arrays / Y. Fang, K. M. Wong, Y. Lei // *Nanoscale Res. Lett.* – 2012. – Vol. 7, № 197.
120. Zhang, Y. Biomedical Applications of Zinc Oxide Nanomaterials / Y. Zhang, T. R. Nayak, H. Hong, W. Cai // *Curr. Mol. Med.* – 2013. – Vol. 13, № 10. – P. 1633–1645.
121. Бахметьев, В. В. Синтез ортофосфатных люминофоров медицинского

- назначения золь-гель методом / В. В. Бахметьев, М. М. Сычев, С. П. Богданов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – Т. 17, № 43. – С. 44–47.
122. Ribeiro, T. J. Sol-gel as methodology to obtain bioactive materials / T. J. Ribeiro, O. J. De Lima, E. H. Faria // Anais da Academia Brasileira de Ciências. – 2014. – Vol. 86, № 1. – P. 27–36.
123. Мошников, В. А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов / В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, Т. В. Хамова, О. А. Шилова – Уч. Пособ. Под ред. О.А.Шиловой, СПб, Изд. Лань, 2013. – 304 с.
124. Ouarez, L. Au-doped ZnO sol-gel thin films: An experimental investigation on physical and photoluminescence properties / L. Ouarez, A. Chelouche, T. Touam, R. Mahiou, D. Djouadi, A. Potdevin // J. Luminesc. – 2018. – Vol. 203. – P. 222–229.
125. Al-Salman, H. S. Annealing Effects on the Structural, Optical, and UV Photoresponse Properties of ZnO Nanostructures Prepared by RF-Magnetron Sputtering at Different Deposition Temperatures / H. S. Al-Salman, M. J. Abdullah // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2015. – Vol. 28, № 2. – P. 230–242.
126. Pankove, J. I. Optical Properties in Semiconductors / J. I. Pankove // Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1971. – 448 p.
127. Dhara, S. Improved fast photoresponse from Al doped ZnO nanowires network decorated with Au nanoparticles / S. Dhara, P.K. Giri // Chem. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 541. – P. 39–43.
128. Dehimi, Effects of Low Ag Doping on Physical and Optical Waveguide Properties of Highly Oriented Sol-Gel ZnO Thin Films / M. Dehimi, T. Touam, A. Chelouche, F. Boudjouan, D. Djouadi, J. Solard, A. Fischer, A. Boudrioua, A. Doghmane // Adv. Cond. Matter Phys. – 2015. – Vol. 2015. – 10 p.
129. Свиридов, Д. Т. Оптические свойства ионов переходных металлов в

- кристаллах / Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов – М. «Наука», 1976. – 266 с.
130. Мальчукова, Е. В. Люминесценция алюминиборосиликатных стекол, легированных ионами  $Gd^{3+}$  / Е. В. Мальчукова, А. И. Непомнящих, В. Voizot, Т. С. Шамирзаев, G. Petite // ФТТ). – 2010. – Т. 52, № 9. – С. 1789–1794.
131. He, H. Y. Sm-doping effect on optical and electrical properties of ZnO films / H.Y. He, J. Fei, J. Lu // J. Nanostruct. Chem. – 2015. – Vol. 5. – P. 169–175.
132. Lan, W. Structural and optical properties of La-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering / W. Lan, Y. Liu, M. Zhang, B. Wang, H. Yan, Y. Wang // Mater. Lett. – 2007. – Vol. 61, № 11. – P. 2262–2265.
133. Khichar, N. Introducing dual excitation and tunable dual emission in ZnO through selective lanthanide ( $Er^{3+}/Ho^{3+}$ ) doping / N. Khichar, S. Bishnoi, S. Chawla // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4, № 36.
134. Zhang, H. D. Fabrication and photoelectric properties of La-doped p-type ZnO nanofibers and crossed p–n homojunctions by electrospinning / H. D. Zhang, M. Yu, J. C. Zhang, C. H. Sheng, X. Yan, W. P. Han, Y. C. Liu, S. Chen, G. Z. Shen, Y. Z. Long // J. Nanoscale – 2015. – Vol. 7, № 23.
135. Shaban, M. Effects of lanthanum and sodium on the structural, optical and hydrophilic properties of sol–gel derived ZnO films: A comparative study / M. Shaban, A. El Sayed // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2016. – Vol. 41. – P. 323–334.
136. Yan, H. DNA-Templated Self-Assembly of Protein Arrays and Highly Conductive Nanowires / H. Yan, S. H. Park, G. Finkelstein, J. H. Reif, T. H. LaBean // Science. – 2003. – Vol. 301. – P. 1882–1884. doi: 10.1126/science.1089389
137. Cohen, J. D. Programming Multiple Protein Patterns on a Single DNA Nanostructure / J. D. Cohen, J. P. Sadowski, P. B. Dervan, // J. Am.Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130. – P. 402–403. doi: 10.1021/nn204007y

138. Shen, L. DNA Nanotechnology-Based Biosensors and Therapeutics / L. Shen, P. Wang, Y. Ke // *Advanced Healthcare Materials*. – 2021. – Vol. 10, № 15.
139. Smith, D. M. DNA Nanostructures in the Fight Against Infectious Diseases / D. M. Smith, A. Keller // *Advanced NanoBiomed Research*. – 2021. – Vol. 1, № 3.
140. Sacca, B. Functionalization of DNA Nanostructures with Proteins / B. Sacca, C. M. Niemeyer // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40. – P. 5910–5921.
141. Yoo, S. Metal and Lanthanide Ion-Co-doped Synthetic and Salmon DNA Thin Films / S. Yoo, Sr. R. Dugasani, P. Chopade, M. R. Kesama, B. Gnapareddy, S. Ha Park // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4, № 4. – P. 6530–6537.
142. Lee, J. S. A Cooperative Conformational Change in Duplex DNA Induced by  $Zn^{2+}$  and Other Divalent Metal Ions / J. S. Lee, L. J. P. Latimer, R. S. Reid // *Biochem. Cell Biol.* – 1993. – Vol. 71, № 3–4. – P. 162–168.
143. Mitta, S. B. DNA nanostructures doped with lanthanide ions for highly sensitive UV photodetectors / S. B. Mitta, S. R. Dugasani, M. Reddeppa, S. Vellampatti, B. Gnapareddy, M.-D. Kim, S. Ha Park // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2019. – Vol. 175. – P. 212–220.
144. Santi, S. Synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV–visible) study, and HOMO-LUMO analysis of adenosine triphosphate (ATP) doped trivalent terbium / S. Santi, A. W. Wahab, I. Raya, A. Ahmad, M. Maming // *Journal of Molecular Structure*. – 2021. – Vol. 1237. – P. 130398.
145. Abubakar, S. Fabrication and characterization of nanostructured zinc oxide on printed microcontact electrode for piezoelectric applications / S. Abubakar, N. Khalid, S. F. A. Rahman, T. S. Tee, M. N. Hamidon, Z. A. Talib, S. Sagadevan, S. Paiman // *Synthesis and characterization of nanostructured layers of zinc oxide for sensors // Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Vol. 9, № 6. – P. 15952–15961.
146. 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. – Том 13, № 1. – С. 70–77.
147. Jun, M.-C. Effects of NIR annealing on the characteristics of Al-doped ZnO thin films prepared by RF sputtering / M.-C. Jun, J.-H. Koh // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7, № 1.
148. Ahmad, R. A Comparative Study of DNA Complexation with Mg(II) and Ca(II) in Aqueous Solution: Major and Minor Grooves Bindings / R. Ahmad, H. Arakawa, H. A. Tajmir-Riahi // *Biophysical Journal*. – 2003. – Vol. 84, № 4. – P. 2460–2466.
149. Neher, T. M. Identification of novel small molecule inhibitors of the XPA protein using in silico based screening / T. M. Neher, N. I. Rechkunova, O. I. Lavrik, J. J. Turchi // *ACS Chem Biol*. – 2010. – Vol. 5, № 10. – P. 953–965.
150. Kasyanenko, N. A. Binding of Lanthanum ions with DNA molecules in solution / N. A. Kasyanenko, V. V. Smorygo // *Bulletin of St. Petersburg State University*. – 2015. – Vol. 2, № 60.
151. Kasyanenko, N. A. Conformational changes of a DNA molecule induced by metal complexes formed in solution / N. A. Kasyanenko, D. A. Mukhin, I. Yu. Perevyazko // *Polymer Sci. (C)*. – 2010. – Vol. 52, № 1. – P. 122–133.
152. Kasyanenko, N. DNA Self-Assembling Nanostructures Induced by Trivalent Ions and Polycations / N. Kasyanenko, D. Afanasieva, M. Giersig, G. B. Khomutov // *Nanomaterials for Application in Medicine and Biology*. – 2008. – P. 29-39.
153. Butusov, L. A. Interaction of DNA with Globular Proteins of Different Structures in Thin Films on Substrates of Monocrystalline Silicon / L. A. Butusov, I. A. Nagovitsyn, V. V. Kurilkin, G. K. Chudinova // *J. Phys. Chem. Biophys.* – 2015. – Vol. 5, № 6.
154. Mezdrogina, M. M. Photoluminescence spectra of intracenter 4f transitions of rare-earth metal dopants in crystalline ZnO films / M. M. Mezdrogina, M. V.

- Eremenko, S. M. Golubenko, S. N. Razumov // *Phys. Solid Stat.* – 2012. – Vol. 54. – P. 1235–1244.
155. Pitale, S. S. Cathodoluminescent properties and surface characterization of bluish-hite  $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Tb}$  phosphor / S. S. Pitale, V. Kumar, I. M. Nagpure, O. M. Ntwaeaborwa, E. Coetsee, H. C. Swart // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109.
156. Gschneidner, K. A. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / K. A. Gschneidner, J.-C. Bunzli, V. Pecharsky – Handbook on the Physics and Chemistry, 2007. – Vol. 37. – 511 p.
157. Bayan, S. Development of Tb-doped ZnO nanorods: Effect of nitrogen ion irradiation on luminescence and structural evolution / S. Bayan, U. Das, D. Mohanta // *Phys. Status Solidi A.* – 2010. – Vol. 207. – P. 1859–1863.
158. Li, G.-R. Facile Synthesis of Hierarchical  $\text{ZnO:Tb}^{3+}$  Nanorod Bundles and Their Optical and Magnetic Properties / G.-R. Li, X.-H. Lu, C.-Y. Su, Y.-X. Tong // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112, № 8. – P. 2927–2933.
159. Huang, D. Compact Tb doped fiber optic current sensor with high sensitivity / D. Huang, S. Srinivasan, J. E. Bowers // *Optics Express.* – 2015. – Vol. 23, № 23. – P. 29993–229999.
160. Cetin, A. Luminescence properties of Tb implanted ZnO / A. Cetin, R. Kibar, S. Selvi, P. D. Townsend, N. Can // *Physica B: Condensed Matter.* – 2009. – Vol. 404, № 20. – P. 3379–3385.
161. Moon, B. K. Anomalous  $\text{Tb}^{3+}$  luminous spectrum in the  $\text{TiO}_2$  nanocrystals / B. K. Moon, J. H. Jeong, S. Yi, S. C. Kim, H. Choi, J. H. Kim // *Optical Materials.* – 2006. – Vol. 28, № 6–7. – P. 676–680.
162. Silversmith, A. J.  $5D_3 \rightarrow 7F_J$  emission in terbium-doped sol–gel glasses / A. J. Silversmith, D. M. Boye, K. S. Brewer, C. E. Gillespie, Y. Lu, D. L. Campbell // *Journal of Luminescence.* – 2005. – Vol. 121, № 1. – P. 14–20.
163. Zhang, J. Luminescent properties of ZnO sol and film doped with  $\text{Tb}^{3+}$  ion / J. Zhang, H. Feng, W. Hao, T. Wang // *Materials Science and Engineering: A.* –

2006. – Vol. 425, № 1–2. – P. 346–348.
164. Fang, Z. B. Transparent conductive Tb-doped ZnO films prepared by rf reactive magnetron sputtering / Z. B. Fang, Y. S. Tan, H. X. Gong, C. M. Zhen, Z. W. He, Y. Y. Wang // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59, № 21. – P. 2611–2614.
165. Dhlamini, M. S. Sensitized luminescence through nanoscopic effects of ZnO encapsulated in SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> sol gel derived phosphor / M. S. Dhlamini, O. M. Ntwaeaborwa, H. C. Swart, J. M. Ngaruiya, K. T. Hillie // *Physica B: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 404, № 22. – P. 4406–4410.
166. Gnapareddy, B. Physical characterization of cytochrome c- and vitamin B12-doped DNA thin films / B. Gnapareddy, S. Reddy Dugasani, M. R. Kesama, K. Oh, S. Ha Park // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 237. – P. 121869.
167. Chudinova, G. K. Fluorescence of ZnO:SiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> Nanosized Composite Films under the Action of Human Serum Albumin / G. K. Chudinova, I. A. Nagovitsyna, T. T. Gadzhiev, V. V. Danilov, V. A. Moshnikov, S. S. Nalimov, I. E. Kononov, V. V. Kurilkin // *Physical Chemistry*. – 2014. – Vol. 456. – P. 74–76.
168. Nagovitsyn, I. A. Enhancement of Fluorescence of Nanosized ZnO:SiO<sub>2</sub> Films in the Presence of Human Serum Albumin / I. A. Nagovitsyn, G. K. Chudinova, A. V. Lobanov, E. A. Boruleva, V. A. Moshnikov, S. S. Nalimova, I. E. Kononova // *Russ. J. Phys. Chem. B*. – 2018. – Vol. 12, № 4. – P. 651–656.
169. Yoo, S. Metal and Lanthanide Ion-Co-doped Synthetic and Salmon DNA Thin Films / S. Yoo, S. R. Dugasani, P. Chopade, M. R. Kesama, B. Gnapareddy, S. Ha Park // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4, № 4. – P. 6530–6537.
170. Yan, H. DNA-Templated Self-Assembly of Protein Arrays and Highly Conductive Nanowires / H. Yan, S. H. Park, G. Finkelstein, J. H. Reif, T. H. LaBean // *Science*. – 2003. – Vol. 301. – P. 1882–1884.



171. Cohen, J. D. Programming Multiple Protein Patterns on a Single DNA Nanostructure. J. D. Cohen, J. P. Sadowski, P. B. Dervan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 402–403.
172. Pang, C. Bottom-Up Fabrication of DNA-Templated Electronic Nanomaterials and Their Characterization / C. Pang, B. R. Aryal, D. R. Ranasinghe, T. R. Westover, A. E. F. Ehlert, J. N. Harb, R. C. Davis, A. T. Woolley // *Nanomaterials.* – 2021. – Vol. 11, № 7. – P. 1655.
173. Ngo, T. A. Protein adaptors assemble functional proteins on DNA scaffolds / T. A. Ngo, H. Dinh, T. M. Nguyen, F. F. Liew, E. Nakata, T. Morii // *Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 55. – P. 12428.
174. Stephanopoulos, N. Hybrid Nanostructures from the Self-Assembly of Proteins and DNA / N. Stephanopoulos // *Chem.* – 2020. – Vol. 6, № 2. – P. 364–405.
175. Kesama, M. R. Morphological and Optoelectronic Characteristics of Double and Triple Lanthanide Ion-Doped DNA Thin Films / M. R. Kesama, S. R. Dugasani, S. Yoo, P. Chopade, B. Gnapareddy, S. Ha Park // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – Vol. 8, № 22. – P. 14109–14117.
176. Sacca, B. Orthogonal Protein Decoration of DNA Origami / B. Sacca, R. Meyer, M. Erkelenz, K. Kiko, A. Arndt, H. Schroeder, K. S. Rabe, C. M. Niemeyer // *J. Angew. Chem.* – 2010. – Vol. 49, № 49. – P. 9568–9573.
177. Boruleva, E. A. Optical studies of nanodiamonds interaction with some compounds important for medicine / E. A. Boruleva, G. K. Chudinova, I. A. Nagovitsin // *Laser Physics Letters.* – 2019. – Vol. 16 – No 055601.
178. Wang, M. Optical and structural properties of sol-gel prepared MgZnO alloy thin films / M. Wang, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol. 516, № 6. – P. 1124–1129.
179. Sang, L. A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: from thin film to one-dimensional nanostructures / L. Sang, M. Liao, M. Sumiya // *Sensors.* – 2013. – Vol. 13, № 8. – P. 110482–10518.
180. Klingshirn, C. *Semiconductor Optics* / C. Klingshirn – Springer-Verlag Berlin

- Heidelberg, 2005.
181. Kabongo, G. L. Microstructural and photoluminescence properties of sol–gel derived Tb<sup>3+</sup> doped ZnO nanocrystals / G. L. Kabongo, G. H. Mhlongo, T. Malwela, B. M. Mothudi, K. T. Hillie, M. S. Dhlamini // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 591. – P. 156–163.
  182. Борулева, Е. Взаимодействие пленок ZnO:SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> с биомакромолекулами / Е. Борулева, А. Лобанов, Г. Чудинова – VII Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», 2021.
  183. Nebel, C. Diamond and biology / C. Nebel, D. Shin, B. Rezek, N. Tokuda, H. Uetsuka, H. Watanabe // *J. R. Soc. Interface*. – 2007. – Vol. 4, № 14. – P. 439–461. doi:10.1098/rsif.2006.0196
  184. Shenderova, O. Science and engineering of nanodiamond particle surfaces for biological applications (Review) / O. Shenderova, G. McGuire // *Biointerphases*. – 2015. – Vol. 10, № 3. – P. 030802. doi: 10.1116/1.4927679
  185. Bayrak, T. Review of the Electrical Characterization of Metallic Nanowires on DNA Templates / T. Bayrak, N. S. Jagtap, A. Erbe // *Int J Mol Sci*. – 2018. – Vol. 19, № 10. – P. 3019. doi: 10.3390/ijms19103019
  186. Rodnyi, P. A. Mechanisms of ZnO Luminescence in the Visible Spectral Region / P. A. Rodnyi, K. A. Chernenko and I. D. Venevtsev // *Optics and Spectroscopy*. – 2018. – Vol. 125. – P. 372–378. doi: 10.1134/S0030400X18090205
  187. Яковлев, Р. Ю. Физико-химические принципы получения и свойства гибридных материалов на основе детонационных наноалмазов как систем доставки лекарственных веществ нового поколения / Р. Ю. Яковлев, И. И. Кулакова, Г. А. Бадун, Г. В. Лисичкин, А. В. Валуева, Н. Г. Селезнев, Н. Б. Леонидов // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. – 2016. – Том 3, № 16. – С. 60–66.
  188. 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. – Том 40, №11. – С. 78–86.
189. Rodnyi, P. A. Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review) / P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk // *Optics and Spectroscopy*. – 2011. – Vol. 111, № 5. – P. 776–785. doi: 10.1134/S0030400X11120216
190. Denisov, N. M. Optical Properties of Multilayered Sol–Gel Zinc-Oxide Films / N. M. Denisov, E. B. Chubenko, V. P. Bondarenko, V. E. Borisenko // *Semiconductors*. – 2018. – Vol. 52, № 6. – P. 723–728.
191. Hassanpour, A. The effect of cation doping on the morphology, optical and structural properties of highly oriented wurtzite ZnO-nanorod arrays grown by a hydrothermal method / A. Hassanpour, P. Guo, S. Shen, P. Bianucci // *Nanotechnology*. – 2017. – Vol. 28, № 43. – P. 435707. doi: 10.1088/1361-6528/aa849d
192. Yim, K. G. Effects of Surface Morphology of ZnO Seed Layers on Growth of ZnO Nanostructures Prepared by Hydrothermal Method and Annealing / K. G. Yim, M. S. Kim, J.-Y. Leem // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 13, № 5. – P. 3686–3590. doi: 10.1166/jnn.2013.7321
193. Kasumov, M. Synthesis of zinc oxide nanostructures catalytically active in the optical range without irradiation / M. Kasumov // *Technical Physics*. – 2012. – Vol. 57, № 9. – P. 1304–1306. doi: 10.1134/S1063784212090137
194. Djurisić, A. B. Optical properties of ZnO nanostructures / A. B. Djurisić, Y.-H. Leung // *Nano micro small*. – 2006. – Vol. 2, № 8–9. – P. 944–961. doi:10.1002/sml.200600134
195. 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.
196. Kaur, R. Nanodiamonds as novel nanomaterials for biomedical applications:

- drug delivery and imaging systems / R. Kaur, I. Badea // *J. Nanomedicine*. – 2013. – Vol. 8. – P. 203–220.
197. Yang, W. DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates. W. Yang, O. Auciello, J. E. Butler, W. Cai, J. A. Carlisle, J. E. Gerbi, D. M. Gruen, T. Knickerbocker, T. L. Lasseter, J. N. Russell Jr., L. M. Smith, R. J. Hamers // *Nat. Mater.* – 2002. – Vol. 1. – P. 253–257.
198. 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.
199. Ho, D. Nanodiamonds: The intersection of nanotechnology, drug development and personalized medicine / D. Ho, C.-H. K. Wang, E. K.-H. Chow // *Sci. Adv.* – 2015. – Vol. 1, № 7.
200. Vul', A. Detonation Nanodiamonds: Science and Applications / A. Vul', O. Shenderova – Eds.:– Boca Raton: Pan Stanford Publishing, 2013. – 346 p.
201. Hamdi, M. Investigating the Internalization and COVID-19 Antiviral Computational Analysis of Optimized Nanoscale Zinc Oxide / M. Hamdi, H. M. Abdel-Bar, E. Elmowafy, A. El-khouly, M. Mansour, G. A. S. Awad // *ACS Omega*. – 2021. – Vol. 6, № 10. – P. 6848–6860. doi:10.1021/acsomega.0c06046.