

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о соответствии диссертационной работы «Пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов и углеродными наноструктурами: оптические свойства и взаимодействие с биомакромолекулами» Борулевой Екатерины Алексеевны профилю Диссертационного совета 24.1.038.01 и требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Комиссия в составе – д.х.н., проф. Кузьмина В.А., д.х.н. Некипеловой Т.Д., д.х.н., проф. Касаикиной О.Т., – констатирует, что диссертационная работа «Пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов и углеродными наноструктурами: оптические свойства и взаимодействие с биомакромолекулами» по теме, постановке задач, методам исследования и полученным результатам соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Комиссия отмечает следующие **основные научные результаты** диссертационной работы и ее **новизну**:

1) получены и исследованы тонкие пленки $ZnO:SiO_2$, 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 $ZnO:SiO_2$ лантаном приводит к увеличению интенсивности УФ-люминесценции 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 их прозрачность в УФ-диапазоне на 30-50%, что позволяет использовать их в оптических приборах; показано, что при допировании пленок $ZnO:SiO_2$ 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 $ZnO:SiO_2:Ln^{3+}$, оно является

незначительным, следовательно, ДНК может использоваться в качестве инертной матрицы; установлено, что разработанные системы позволяют регистрировать малые концентрации белка (сывроточного альбумина человека) вплоть до 10^{-12} М;

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

5) установлено, что взаимодействие ДНК с поверхностью пленки $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$: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.

Полученные и изученные в работе тонкие пленки оксида цинка с допантами и являются перспективными для дальнейших испытаний с целью их применения в качестве чувствительных элементов биосенсоров.

Ценность научных работ Борулевой Екатерины Алексеевны подтверждается тем, что синтезированы новые тонкие пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов и детонационными наноалмазами, выявлены закономерности изменения люминесцентных характеристик пленок $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ при допировании различными компонентами и взаимодействии с биомакромолекулами, а также публикациями результатов исследования в ведущих изданиях.

Достоверность полученных результатов

Для выполнения поставленных задач использовались экспериментальные химические и физические методы: золь-гель синтез, спин-коатинг, фотоэлектронная спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия. Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечена

применением современных апробированных физических методов измерений, высокоточной компьютеризированной аппаратурой, позволяющей проводить статистическую обработку данных, сопоставлением результатов с данными других исследований.

Научные положения и выводы полностью обоснованы, достоверны, вытекают из экспериментальных результатов и теоретического анализа, получили признание в рецензируемых научных журналах и на международных профильных конференциях.

Практическая и научная значимость диссертационной работы

В рамках представленной диссертационной работы Борулевой Е.А. были получены новые тонкие пленки $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$, допированные ионами гадолиния, лантана, тербия и алмазными наночастицами методом золь-гель синтеза. Определены 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 пленок лантаноидами ширина запрещенной зоны увеличивается, поскольку допанты не встраиваются в матрицу оксида цинка и снижают концентрацию собственных носителей у оксида цинка, – изменяется концентрация и подвижность свободных носителей в пленке в соответствии с эффектом Бурштейна-Мосса. При 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 линеаризации, где размер агрегатов, расположенных вдоль шага спирали ДНК, изменяется от 0.3 до 2.0 мкм.

Материалы и основные результаты диссертации достаточно полно изложены в 7 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, и тезисах 7 докладов на российских и международных конференциях.

Список основных печатных работ:

1) Наговицын, И.А. Усиление флуоресценции наноразмерных пленок $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ под действием сывороточного альбумина человека / И.А. Наговицын, Г.К. Чудинова, А.В. Лобанов, Е.А. Борулева, В.А. Мошников, С.С. Налимова, И.Е. Кононова // Химическая физика. – 2018. – Т. 37, № 8. – С. 29-35.

2) Бутусов, Л.А. Возможности и перспективы биосенсорных технологий в анализе продуктов питания / Л.А. Бутусов, Г.К. Чудинова, Е.А. Борулева, М.В. Кочнева, В.И. Омельченко, А.В. Шорыгина, Т.А. Аликберова // Вестник РУДН. Серия: агрономия и животноводство. – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 70-77.

3) Boruleva, E.A. Optical properties of Gd^{3+} -doped $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ 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. – V. 16. – No 085901.

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

5) Hayrullina, I.A. Effect of DNA on Optical Properties of $\text{ZnO}:\text{SiO}_2:\text{La}^{3+}$ Films / I.A. Hayrullina, I.A. Nagovitsyn, E.A. Boruleva,

A.V. Lobanov, G.K. Chudinova // Laser Physics. – 2020. – V. 30, № 12. – No 125602.

6) Boruleva, E.A. Optical Properties of ZnO:SiO₂:Tb³⁺ films: the effect of DNA / E.A. Boruleva, G.K. Chudinova, I.A. Hayrullina, I.A. Nagovitsyn, A.V. Khoroshilov, A.V. Lobanov // Laser Physics Letters. – 2021. – V. 18, № 3. No 035601.

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

Диссертационная работа Борулевой Екатерины Алексеевны «Пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов и углеродными наноструктурами: оптические свойства и взаимодействие с биомакромолекулами» является законченной научно-квалификационной работой, удовлетворяет требованиям пп. 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней" (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в редакции Постановления Правительства РФ от 11.09.2021 г. №1539), по теме, постановке задач, методам исследования и полученным результатам соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

На основании вышеизложенного комиссия рекомендует Диссертационному совету 24.1.038.01 принять к защите диссертационную работу Борулевой Е.А.

Комиссия рекомендует утвердить в качестве **официальных оппонентов:**

доктора химических наук **Пестова Сергея Михайловича**, профессора кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»;

кандидата химических наук **Лобову Наталью Анатольевну**, старшего научного сотрудника лаборатории сенсорики Центра фотохимии РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»;

в качестве **ведущей организации** предлагается Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет".

Председатель комиссии:

д.х.н., проф.


Кузьмин В.А.

Члены комиссии:

д.х.н.


Некипелова Т.Д.

д.х.н., проф.


Касаикина О.Т.