

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Борулевой Екатерины Алексеевны

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

В настоящее время уделяется все большее внимание изучению структурных, оптических, люминесцентных свойств наноразмерных систем, в том числе тонких пленок. Усложнение состава таких объектов весьма существенным образом может изменять их физико-химические свойства, что может представлять интерес при создании полупроводниковых устройств, оптических приборов, сенсорных элементов. Многообразие типов наноразмерных систем и их составов не дают возможности сформировать общие закономерности «структура-свойство» для таких систем, несмотря на постоянно пополняющуюся информацию об их строении и характеристиках. Кроме того, такие свойства наноразмерных систем, как ультрафиолетовая люминесценция, пропускание, ширина запрещенной зоны в зависимости от состава, природы различных добавок и примесей органического и неорганического типа изучены крайне мало, что определяет актуальность темы исследования.

Диссертационная работа Борулевой Е.А. посвящена актуальной теме влияния допирующих агентов различной природы на спектрально-люминесцентные свойства фотополупроводниковых материалов пленочного типа. В своем диссертационном исследовании Борулева Е.А. в качестве объектов обратилась к пленочным структурам на основе оксида цинка с лантаном, тербием, гадолинием и детонационными наноалмазами. Основной целью диссертационной работы Борулевой Е.А. стало комплексное установление структурных и оптических характеристик многокомпонентных пленок на основе оксида цинка и различных допантов в исходном состоянии и под влиянием биомакромолекул. Достижение основной цели потребовало разработки и оптимизации подходов к получению новых гибридных пленок на основе оксида цинка с лантаноидами или наноалмазами и модификации их биологически активными соединениями.

Диссертация Борулевой Е.А. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения экспериментальных результатов,

представленного двумя главами, заключения и списка литературы. Работа изложена на 124 страницах, иллюстрирована 46 рисунками и 1 таблицей. Список литературы насчитывает 201 наименование.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, и приведены данные об апробации работы, структуре и объеме диссертации.

Обзор литературы (глава 1) представляет собой разносторонний анализ информации о методах получения полупроводниковых материалов и пленок на основе оксида цинка, их структуре и оптических свойствах. Конкретизированы малоизученные области в исследовании оксида цинка, обусловившие проблематику диссертационной работы.

Глава 2 представляет собой экспериментальную часть, в которой рассмотрены методы физико-химического анализа, характеристики использованных в работе веществ и подробно описаны методики получения и исследования пленок оксида цинка с различными допантами.

Глава 3 посвящена обсуждению результатов диссертационной работы, связанных с физико-химическим исследованием пленок оксида цинка, допированных лантаноидами. Получены тонкие пленки оксида цинка, допированные ионами тербия, лантана (0.1-5% масс.) и гадолиния (0.4-0.9% масс.). Показано, что допирование тонких пленок ZnO:SiO<sub>2</sub> 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. Обнаружено, что наличие ионов лантаноидов в пленках оксида цинка увеличивает прозрачность в УФ-диапазоне на 30-50%. Установлено, что при допировании пленок оксида цинка лантаноидами ширина запрещенной зоны увеличивается на 0.20-0.48 эВ за счет увеличения концентрации электронов, заполняющих зону проводимости. Рассмотрено влияние ДНК на пленки оксида цинка с Ln<sup>3+</sup>, которое оказалось незначительным. Вместе с тем, модифицированные ДНК пленки чувствительны к присутствию макромолекул белка (сывороточного альбумина человека), что позволяют регистрировать его довольно низкие концентрации вплоть до 10<sup>-12</sup> М.

Глава 4 содержит обсуждение результатов исследования пленок оксида цинка, допированных наночастицами алмазов. Показано, что добавление в пленки оксида цинка детонационных наноалмазов приводит к увеличению пропускания на 4-20%, уменьшению ширины запрещенной зоны на 0.05 эВ и возрастанию интенсивности УФ-люминесценции пленок. Наибольшее изменение наблюдается при концентрации наноалмазов 2% масс. Установлено, что взаимодействие ДНК с поверхностью пленок оксида цинка, содержащих наноалмазы, приводит к увеличению интенсивности люминесценции в 1.7 раза, что позволяют регистрировать ДНК в малых концентрациях.

Работа прошла необходимую апробацию. Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в российских и зарубежных высокорейтинговых научных журналах. Экспериментальные данные и результаты представлены в 7 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Новизна и обоснованность основных положений диссертации не вызывают сомнений, что подтверждается использованием комплекса физико-химических методов, сопоставлением результатов с литературными данными и публикациями в рецензируемых изданиях.

В качестве наиболее значимых результатов диссертационной работы следует выделить:

- 1) получение гибридных материалов нового типа на основе пленок оксида цинка;
- 2) сравнительный анализ состава и свойств пленок оксида цинка, допированных лантаноидами и углеродными наноструктурами;
- 3) выбор оптимального состава допированных пленок оксида цинка, перспективных для разработки на их основе чувствительных элементов для биосенсорных устройств.

Несмотря на положительное впечатление от диссертации, при ее прочтении возникли следующие замечания и вопросы:

- 1) в тексте диссертации встречаются орфографические и пунктуационные ошибки, стилистически неверные обороты речи, неудачные выражения; некоторые тезисы и заключения повторяются несколько раз в пределах одного раздела;
- 2) можно ли было изучить состав пленок методом элементного анализа?

3) отмечается, что «при измерении различных образцов в этой работе размер щели монохроматоров оставался одинаковым для всех измерений и составлял 3 и 5 нм» (стр. 48), при этом не раскрывается, где и какое значение было использовано;

4) на стр. 59 автор пишет, что «увеличение ширины запрещенной зоны тонкой пленки ZnO:SiO<sub>2</sub>, допированной ионами гадолиния, увеличивает диэлектрические свойства данной пленки»; как, по мнению автора, это связано с оптическим пропусканием пленки?

5) утверждение автора на стр. 65 про то, что спектр «незначительно смещается в зависимости от количества допанта и располагается при  $\lambda_{em} = 363-367$  нм» спорно; спектр довольно широкий, он имеет максимумы примерно при 355, 364, 368 и 382 нм; явно интенсивность вкладов этих полос меняется при изменении %-ного содержания допанта; хотелось бы иметь какой-то анализ происходящего, хотя бы на уровне предположений;

б) описание достоинств наноалмазов (низкой токсичности, биосовместимости, функции переносчиков и т.п.) при обсуждении собственных результатов следовало бы перенести в самое начало главы про детонационные наноалмазы;

7) на стр. 96 автор сообщает о том, что «изменения спектральных характеристик имели практически одинаковый вид для всех образцов»; здесь имеет смысл перечислить исследованные концентрации.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и ни в коей мере не подвергают сомнению выводы и заключение, сформулированные автором. Диссертация Борулевой Е.А. – законченная и подробным образом изложенная научно-квалификационная работа, цель которой достигнута.

Автореферат в полной мере отражает материал, представленный в диссертации. Публикации по теме исследования полностью охватывают результаты, обсуждаемые в диссертационной работе. Поставленные в работе задачи выполнены, приведенные данные достоверны и аргументированы, сделанные выводы обоснованы. Полученные в диссертационной работе Борулевой Е.А. результаты являются значимым вкладом в физическую химию оксида цинка и его пленок. Решенная в работе научная задача заключается в определении факторов регулирования оптических свойств пленочных структур на основе оксида цинка.

Считаю, что по актуальности и научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню опубликованности и степени апробации, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертация «Пленки оксида цинка, допированные ионами лантаноидов и углеродными наноструктурами: оптические свойства и взаимодействие с биомacroмолекулами» отвечает критериям п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Борулева Екатерина Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент  
Лобова Наталья Анатольевна  
кандидат химических наук  
специальности 02.00.03 – органическая химия,  
02.00.04 – физическая химия  
старший научный сотрудник  
лаборатории сенсорики

Центр фотохимии РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

119421, г. Москва, ул. Новаторов, д. 7А

Тел. +7 (495) 935-01-09

Электронная почта: [lobova\\_n\\_a@mail.ru](mailto:lobova_n_a@mail.ru)

«27» октября 2022 г.

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

**ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ**

Ученый секретарь  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
к.ф.-м.н.

  
Л.А. Дадинова

