

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Агафилушкиной Светланы Николаевны
на тему: «Функциональные наноструктуры на основе пористого кремния и частиц золота и серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния малых молекул»
по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертационная работа Агафилушкиной С.Н. посвящена разработке методик получения функциональных композитных наноразмерных пористых структур на основе кремния и наночастиц благородных металлов (золота и серебра) для высокочувствительного детектирования малых молекул методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

Несмотря на богатую историю изучения свойств пористого кремния, до настоящего времени продолжается поиск его новых применений. В последние годы наблюдается увеличение интереса к использованию пористых кремниевых структур в биомедицинских приложениях, в том числе при применении спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Спектроскопия ГКР в целом широко используется для обнаружения и структурной характеристики молекул в различных жидкостях и газах, о чем свидетельствует множество известных современных работ. Применение пористых кремниевых структур в ГКР обусловлено возможностью достаточно легкого управления морфологией получаемых материалов в процессе их формирования, что составляет основу для получения плазмонных наноструктур заданной формы.

ГКР-эффективность, как правило, зависит от различных параметров и часто это связано с образованием так называемых «горячих точек». Воспроизводимость в детектировании сигналов является еще одним важным показателем для оценки надежности и эффективности в целом ГКР-активных поверхностей, что означает, что поверхность должна быть однородной. С учетом этого поиск подложек как универсальной и высокоэффективной основы при реализации ГКР свойств продолжается, развиваются известные технологические подходы к формированию, предлагаются новые. Наиболее распространенным способом повышения эффективности ГКР-активных поверхностей является использование развитых поверхностей наноструктур, функционализированных или модифицированных наночастицами благородных металлов. В известных работах показано, что в качестве матрицы для ГКР-активных металлов можно использовать различные пористые материалы, например: оксид алюминия, пористый Si/SiO₂, пористый

кремний, кремниевые нанонити, пористый оксид титана и ряд других объектов. Как известно, пористый кремний доказал свою эффективность в качестве биосовместимого и биоразлагаемого материала, как показано в ряде работ, связанных с его биомедицинскими применениями. Известны работы и для других наноструктур формируемых в рамках доступных и эффективных технологий кремния и его соединений. Таким образом, пористые кремниевые структуры обладают подходящими поверхностями для адгезии различного микробиологического материала; могут позволить создать наноструктурированный однородный слой наночастиц благородных металлов и являются перспективными для применения в ГКР-спектроскопии. Вышесказанное говорит об **актуальности** работы Агафилушкиной С.Н., в том числе в области физики конденсированного состояния.

Представленная диссертационная работа изложена на 167 страницах машинописного текста, включает 84 рисунка, 12 таблиц и 7 приложений. Состоит из введения, 7 глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 259 источников.

Во введении сформулирована актуальность темы диссертации, цели и задачи диссертационной работы, положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая значимость, личный вклад автора, приводится информация о достоверности и апробации работы.

В первой главе представлен обзор литературы по теме применения спектроскопии ГКР в анализе и приведены основные понятия. Обзор является полным, широко охватывает тему применения комбинационного рассеяния света, не упуская при этом важных подробностей. **Во второй главе** представлен обзор литературы по методам получения ГКР-активных нанокомпозитных подложек, а именно по методам получения пористых кремниевых структур и методам их декорирования. Разобраны основные параметры формирования, влияющие на морфологию нанокомпозитов. **В третьей главе** изложен материал по характерным частотам комбинационного рассеяния малых молекул, используемых в работе: пиоцианин, метиленовый синий, 4-меркаптопиридин, билирубин.

Четвертая глава диссертационной работы содержит описание всех методик, материалов и реагентов, которые были использованы в работе. Нанокомпозиты на основе пористого кремния были получены методом электрохимического травления кристаллического кремния с последующим осаждением золотых наночастиц. Разные значения расстояния между золотыми наноструктурами были достигнуты путем изменения соотношения $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ электролита (при травлении поверхности

кристаллического кремния). Были выбраны три соотношения 3:1, 1:1 и 1:3, что соответствует трем различным значениям диаметра пор формируемых структур. Наноккомпозиты с дендритными наноструктурами золота были получены путем облучения быстрыми тяжелыми ионами подложек Si/SiO₂ с последующим осаждением золота в порах треков оксида кремния. Наноккомпозиты на основе кремниевых нанонитей были получены методом металл-стимулированного химического травления пластин кристаллического кремния с последующим осаждением золотых и серебряных наночастиц (в различных комбинациях).

Пятая глава работы посвящена изучению морфологических особенностей полученных наноккомпозитов. Морфологические особенности полученных композитных наноструктур были изучены: методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ); методом рентгеноструктурного анализа; методом темнопольной микро-спектроскопии; методом флуоресцентной микроскопии; и путем измерения краевого угла смачивания (гидрофобность/гидрофильность). Показано, что средние значения расстояний между золотыми наноструктурами на пленках пористого кремния составляют 21 ± 8 нм, 30 ± 6 нм и 65 ± 27 нм для трех типов подложек. Наноккомпозиты, полученные на основе пористого SiO₂ на кремнии с последующим осаждением золота, продемонстрировали дендритные наноструктуры размером 500 нм. Наноккомпозиты на основе кремниевых нанонитей сформированы достаточно однородными с четырьмя различными комбинациями в расположении частиц золота и серебра: с золотыми наночастицами на поверхности, биметаллическими (серебро/золото) наночастицами на поверхности, с серебряными наночастицами в основании и с золотыми наночастицами на поверхности нанонитей, с серебряными наночастицами в основании и с биметаллическими (серебро/золото) наночастицами на поверхности кремниевых нанонитей.

Шестая глава посвящена изучению ГКР активности полученных наноккомпозитов с использованием малых молекул 4-меркаптоперидина (4-МП), метиленового синего (МС), билирубина (БР). При изучении активности наноккомпозитов на основе пленок пористого кремния, сформированных методом электрохимического травления, показано, что наибольшая ГКР-активность наблюдается у образцов со средним значением пор (20 ± 5 нм без наночастиц золота, 30 ± 6 нм с наночастицами золота). Полученный из экспериментальных данных предел детектирования 4-МП составил $5 \cdot 10^{-7}$ М. ГКР-активность наноккомпозитов на основе пленок пористого кремния была также изучена с применением молекул билирубина и метиленового синего. Кроме этого, было проведено численное моделирование усиления сигнала

комбинационного рассеяния молекул, адсорбированных на наноструктурах. Показано, что при диаметре пор в 35 нм достигается максимальная интенсивность комбинационного рассеяния. Представленные результаты численного моделирования находятся в хорошем согласии с полученными экспериментальными данными. Было показано эффективное усиление сигнала ГКР малых молекул, адсорбированных на наноструктурах, сформированных на основе пористого диоксида кремния на кремнии посредством осаждения золота, сопровождающегося формированием дендритных образований. Полученный из экспериментальных данных предел детектирования 4-МП составил 10^{-8} М. Было проведено моделирование распределения ближнего электромагнитного поля плоской электромагнитной волны, нормально падающей на образец с двумя золотыми наноструктурами. Наноконпозиты на основе кремниевых нанонитей с серебряными наночастицами в основании нитей и с биметаллическими наночастицами на поверхности нитевидного массива, как и структуры предыдущего типа, оказали хорошую и воспроизводимую ГКР-активность. Полученный из экспериментальных данных предел детектирования 4-МП составил $5 \cdot 10^{-7}$ М.

В седьмой главе показано практическое применение изученных структур. А именно возможность диагностики пиоцианина с использованием разработанных ГКР-активных подложек, в водном растворе и в комплексной матрице искусственной мокроты. Разработан способ количественного обнаружения молекул пиоцианина в многокомпонентной матрице искусственной мокроты методом спектроскопии ГКР с использованием функциональных наноконпозитов на основе кремниевых нанонитей с наночастицами серебра у основания нитей и с биметаллическими наночастицами серебра и золота на поверхности кремниевых нанонитей. Показано, что предел детектирования пиоцианина составляет $15 \cdot 10^{-6}$ М.

В заключение сформулированы основные результаты работы, определяющие **новизну и практическую** значимость диссертационной работы, в частности можно отметить, что полученные результаты позволяют использовать разработанные наноконпозиты при диагностике бактериального заболевания.

Основные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно аргументированы и не противоречат установленным известным результатам других авторов, обладают внутренней логикой и непротиворечивостью. **Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением методов обработки экспериментальных данных и согласованностью полученных разными экспериментальными методами результатов между собой. Результаты работы получили своевременное и достаточное отражение в публикациях в ведущих научных

журналах, неоднократно представлены на конференциях национального и международного уровня.

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В существенной части работы, и особенно в ее первых главах, автор называет структуры, сформированные травлением латентных треков в пленках диоксида кремния на подложках кремния с последующим заполнением металлическими частицами «структурами пористого кремния», что некорректно. А именно квазизамкнутые объемы пор диоксида кремния (пусть и на кремнии, в основании пор), в которых, по сути, и происходит формирование металлических частиц с потенциальным проявлением плазмонных свойств, считать пористым кремнием. Это принципиально иные структуры, отличные от «традиционного» пористого кремния, формируемого электрохимическим травлением, или нитевидного кремния, полученного металл-стимулированным травлением «сверху вниз» (top-down), во всяком случае с точки зрения физико-химических свойств развитой на качественном и количественном уровне поверхности. Эти отличия в должной мере в работе не обсуждаются.
2. Замечание является продолжением предыдущего. Свойства ГКР активности частиц плазмонных металлов в пористом или нитевидном кремнии и в порах диоксида кремния на кремнии имеет различную природу. В самом деле в первом случае пористого и нитевидного кремния мы имеем дело с металлическими частицами в окружении наноструктурированного полупроводника. Совсем иная картина должна наблюдаться при реализации плазмонных свойств металлических частиц золота в преимущественно диэлектрическом, изолирующем окружении. Этот факт в работе не обсуждается, а возможно отличия в критериальных уровнях ГКР-чувствительности изученных в работе объектов связаны с существенно различным распределением потенциала поверхности в полупроводниковых и диэлектрических окружениях.
3. В работе автор использует подходы к формированию матриц, в рамках прекрасно реализованных и отработанных кремниевых технологий, имеющих существенные, принципиальные отличия. Не менее отличны и способы формирования частиц благородных металлов, что привело к созданию достаточно отличных по своим макро- и микро- свойствам ГКР-активных структур. Наконец, автор на различных этапах масштабно проведенных исследований использовала существенно отличающиеся аналиты – от метиленового синего и билирубина до продукта

жизнедеятельности синегнойной палочки – пиоцианина. Однако в работе не приводится общей логики и обоснование выбора всей последовательности технологий формирования и выбора аналитов, что в ряде случаев создает впечатление «случайно» выбранной последовательности в подходах и общей стратегии исследований.

4. В работе не обсуждаются структурные свойства формируемых наночастиц металлов и композитных структур в целом, а именно атомное, в том числе локальное, упорядочение в наночастицах благородных металлов, в «несущих» элементах кремниевых основ композитов, сформированных в работе. А проявление ГКР сигнала, его стабильность и иные свойства напрямую зависят от микроструктуры – об этом сказано в весьма полном обзоре работ. Вопросы изменения электронного спектра формируемых объектов, особенности которого безусловно оказывают влияние на ГКР свойства также не удостоены внимания.
5. В работе имеются неточности, опечатки и иные технические недостатки исправлению которых стоило бы уделить больше внимания.

Однако, сделанные замечания не снижают общую высокую оценку представленной работы, носят скорее рекомендательный или корректирующий характер. Внимательное чтение диссертации убеждает, что выводы и основные защищаемые положения, сделанные автором, верны и не вызывают возражений, как и общая логика в выстраивании обсуждения полученных результатов, имеющих большое практическое значение. Можно утверждать, что диссертация Агафилушкиной С.Н. является завершенным исследованием, практическая значимость которого не вызывает сомнений. Автореферат полностью соответствует тексту диссертации, в полной мере передает ее суть и формулировки основных результатов.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1 - 2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Таким образом, соискатель Агафилушкина Светлана Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
доцент, заведующий кафедрой общей физики физического факультета
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Турищев Сергей Юрьевич

22.11.2022

Контактные данные:

Тел.: +7 473 2406653

E-mail: tsu@phys.vsu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.10 «Физика полупроводников»

Адрес места работы:

394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Подпись С.Ю. Турищева удостоверяю: