

АННОТАЦИЯ
диссертационной работы
**«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ОКСИДОВ»**, представленной на соискание степени
доктора философии (PhD)
по специальности «8D07101 – Нанотехнологии в инженерии»
ТОЛУБАЕВОЙ ДИАНЫ БАХЫТОВНЫ

Целью диссертационной работы является разработка низкочастотных методов контролируемого синтеза наноструктурированных оксидных полупроводников и исследование их электрохимических и структурных свойств с перспективой применения в сенсорной электронике.

Задачи исследования и их место в выполнении научно-исследовательской работы

1. Провести анализ методов получения наноструктурированного оксида цинка и определить дальнейшие перспективы применения синтезированных наноструктурированных полупроводниковых оксидных материалов в устройствах сенсорной электроники. Решение данной задачи отражены в Главе 1. Приведены физико-химические характеристики оксидных полупроводников, известные методы получения наноструктур ZnO, применение оксидных полупроводниковых наноматериалов в устройствах сенсорной электроники.

2. Разработать эффективные экономичные методы синтеза наноструктурированных полупроводниковых оксидов: низкотемпературный гидротермальный метод, метод химического осаждения, метод термического разложения. Решение данной задачи отражены в Главе 2. Приведены методика низкотемпературного гидротермального метода синтеза оксида цинка, химического осаждения и термического разложения.

3. Определить оптимальные параметры контролируемого синтеза. Решение данной задачи отражены в Главе 2. В данной главе отражены основные параметры низкотемпературного гидротермального синтеза, химического осаждения и термического разложения. Приведено необходимое оборудование для проведения научно-исследовательской работы.

4. Исследовать электрохимические и структурные свойства полученных образцов. Решение данной задачи отражены в Главе 3. Приведены результаты сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии, фотолюминесценции, электрохимические характеристики полученных модифицированных электродов на основе нанострежней и нанопленок оксида цинка.

5. Определение перспектив применения синтезированных наноструктурированных полупроводниковых оксидных материалов в устройствах сенсорной электроники. Решение данной задачи отражены в Главе 3. Рассмотренные методы синтеза ZnO с указанными параметрами позволяют получать электроды для ферментативного определения аскорбиновой кислоты и высокоактивные фотокатализаторы для разложения органических красителей под действием УФ-излучения. Эти методы

экономичны, просты в реализации, не требуют сложного дорогостоящего оборудования и пригодны для крупномасштабного производства.

Методы исследования

В рамках проведения диссертационной работы использовались следующие методы:

- критический анализ литературных источников и патентные исследования,
- планирование и проведение экспериментов по разработке биосенсоров на основе наноструктурированных полупроводниковых оксидных материалов.

Для достижения поставленных задач были использованы следующие химические методы синтеза наноструктурированного оксида цинка: гидротермальный метод, метод химического осаждения, метод термического разложения.

Для интерпретации результатов исследования были использованы такие современные методы анализа наноструктурированных материалов, как оптическая спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дифракция рентгеновских лучей, рамановская спектроскопия, фотолюминесценция, циклическая вольтамперометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту

1. Обработка массивов наностержней оксида цинка, полученных гидротермальным методом, в атмосфере при температуре 450°C в течение часа с последующей кратковременной обработкой в плазме водорода влечёт пассивацию поверхностных состояний, созданных адсорбированным на межзёрненных границах кислородом во время предварительного отжига на воздухе, что способствует увеличению числа носителей свободных электронов, которые ускоряют перенос заряда и снижают сопротивление образцов ZnO.

2. Чувствительность электрохимического безэнзимного датчика зависит от технологической обработки. Значения чувствительности аскорбиновой кислоты (АК), измеренные в нейтральном электролите PBS, составили 73, 44 и 92 мкАмМ⁻¹см⁻² для сенсоров на основе наностержней ZnO исходных, отожжённых на воздухе (АТ) и отожжённых на воздухе с последующей обработкой в плазме водорода (АТ+РТ) соответственно. Показано, что термическая обработка с последующей обработкой в плазме водорода массивов наностержней ZnO, синтезированных методом химического осаждения, является эффективным технологическим этапом для создания высоко чувствительного безэнзимного сенсора для детектирования молекул аскорбиновой кислоты в нейтральном электролите.

3. Наименьшим коэффициентом поглощения обладают образцы ZnO, обработанные в водородной плазме, а наибольшим – исходные образцы. Оптическая ширина запрещённой зоны исходных образцов составила 3.125 эВ, 3.15 эВ для образцов, подвергнутых термическому отжигу, 3.2 эВ для образцов, отожжённых на воздухе с последующей обработкой в водородной

плазме, 3.25 эВ для образцов, обработанных только водородной плазмой. Отмечено, что наибольшую интенсивность фотолюминесценции имели синтезированные образцы ZnO, подвергнутые термическому отжигу с последующей обработкой в водородной плазме.

4. Изготовленные электроды ITO/ZnO/GOx/Нафийон с массивами упорядоченных тонких наностержней ZnO показали высокую чувствительность ~ 50 мкА/мМ·см² при обнаружении глюкозы в буферном растворе, что позволяет рассматривать их в качестве основы для создания биосенсоров для детектирования глюкозы.

Описание основных результатов исследования

Во время проведения научного исследования были получены следующие научные результаты:

1. Показано, что наноструктурированные массивы наностержней оксида цинка, выращенные низкотемпературным гидротермальным методом, могут быть использованы в качестве основы для создания эффективного, экономичного, стабильного, высокочувствительного неферментативного электрохимического биосенсора для детектирования аскорбиновой кислоты.

2. Отмечено, что термический отжиг на воздухе с последующей кратковременной обработкой в водородной плазме очищает образцы ZnO от влаги и ионов OH⁻, воздействует на различные каналы оптической рекомбинации и повышает концентрацию пассивированных состояний, что приводит к активации поверхности и увеличению роли поверхностных реакций с аналитом, то есть к повышению чувствительности биосенсора.

3. Результаты исследования элементного состава поверхности и химического состояния рассмотренных образцов ZnO методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что термическая и плазменная обработки приводят к сдвигу Оже-пика в область меньших энергий, одновременно пики Zn2p_{3/2} и Zn2p_{1/2} сдвигаются в сторону более высоких энергий, что свидетельствует о том, что у образцов ZnO NW AT+PT плотности валентного электронного облака поверхности Zn и O уменьшаются, а энергия связи валентного электрона и электрона основного уровня возрастают. Рост интенсивности полосы кислорода O₂, соответствующей нерешёточным ионам O²⁻ или ионам O²⁻ в кислородных вакансиях, согласуется с увеличением концентрации свободных носителей носителей в образцах ZnO AT+PT, следовательно, в ZnO AT+PT образцах уменьшается концентрация рекомбинационных центров после H-обработки.

4. Отмечено, что H-обработка образцов ZnO с предварительным отжигом в атмосфере способствует стабилизации поверхности, в результате чего, данные образцы не проявляют заметного эффекта старения. ZnO NW/ITO электрод сохранил 98.7 % своего первоначального ответа через 10 дней, 97.8 % через 20 дней и 96.8 % через 30 дней, что свидетельствует о высокой стабильности данных слоёв ZnO.

5. Экономичным методом химического осаждения из раствора синтезированы высокоориентированные слои оксида цинка в виде тонких плёнок и массивов наностержней на ITO подложках. Изучены оптические, структурные и биохимические свойства данных образцов. Показано, что образцы с отдельно растущими наностержнями ZnO демонстрировали

большую чувствительность, чем образцы со стержнями, образующими тонкую плёнку.

6. Наностержни ZnO продемонстрировали подходящую матрицу для иммобилизации GOx благодаря хорошему удерживанию ферментов. Был достигнут прямой перенос электронов между наностержнями GOx и ZnO, что привело к проявлению каталитических свойств по отношению к глюкозе. Изготовленные электроды ITO/ZnO/GOx/Нафийон могут быть использованы в качестве основы для биосенсоров глюкозы.

7. Проведено сравнение структурных, фотолюминесцентных и оптических свойств образцов, состоящих из вертикально ориентированных относительно подложки наностержней оксида цинка, синтезированных методом химического осаждения из раствора, исходных, подвергнутых термическому отжигу в муфельной печи при температуре 450 °C в течение 1 часа, а также обработанных в водородной плазме с предварительным отжигом на воздухе. Показано, что наименьший коэффициент поглощения имели образцы, обработанные в водородной плазме, а наибольший – исходные образцы ZnO. Отмечено, что наибольшую интенсивность фотолюминесценции имели синтезированные образцы ZnO, подвергнутые термическому отжигу с последующей обработкой в водородной плазме.

Обоснование новизны и важности полученных результатов

Обоснованием необходимости проведения данной научно-исследовательской работы является актуальность исследований в создании биосенсоров на основе полупроводниковых наноматериалов.

Новизна работы

1. Показано, что массивы наностержней оксида цинка, выращенные низкотемпературным гидротермальным методом, являются эффективными, экономичными и надёжными бесферментными биосенсорами аскорбиновой кислоты со стабильными параметрами.

2. Разработан впервые простой метод увеличения чувствительности ZnO сенсора путём термической обработки с последующей обработкой в плазме водорода. Получены стабильные и эффективные электроды ZnO NW/ITO, демонстрирующие высокую чувствительность 92 мкАмМ⁻¹см⁻².

3. Обнаружено, что основное различие между спектрами комбинационного рассеяния образцов, синтезированных гидротермальным методом, заключается в том, что термическая обработка в атмосфере при температуре 450 °C и последующая обработка в водородной плазме способствуют увеличению интенсивностей колебательных мод, пики которых приходятся на 100 см⁻¹, 333 см⁻¹, 437 см⁻¹ и 1152 см⁻¹. Увеличение интенсивностей данных мод и отсутствие новых пиков после термической и H-обработок свидетельствует о повышении степени кристалличности образцов ZnO после обработок.

4. Определена зависимость сопротивления переноса заряда наноструктурированных образцов ZnO, оказывающая влияние на их электрохимические свойства, от применяемых послеростовых обработок.

Практическая значимость работы

Образцы, полученные в результате низкотемпературного синтеза, обладают большей удельной поверхностью, так как представлены в нанодиапазоне. Благодаря своим электрохимическим и структурным свойствам полученные наноструктурированные полупроводниковые материалы перспективны для использования в качестве основы приборов сенсорной электроники.

В диссертационной работе с применением современных методов исследования проведены эксперименты максимально приближенные к производственным условиям, что обуславливает достаточную степень достоверности результатов научной работы.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам

Согласно Государственной программе индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2020–2025 годы необходимо создать конкурентоспособную обрабатывающую промышленность Республики Казахстан на внутреннем и внешних рынках. Поэтому исследование электрохимических и структурных свойств наноструктурированных полупроводниковых оксидов для применения в сенсорной электронике позволит расширить номенклатуру обработанных товаров, пользующихся спросом на внутреннем и внешних рынках.

Проведённые исследования выполнены в рамках реализации проекта AP08856173 «Синтез и исследование свойств низкоразмерных полупроводниковых материалов для создания высокочувствительных биосенсоров».

Вклад докторанта в подготовку каждой публикации

Личное участие докторанта в получении научных результатов состоит в планировании и проведении опытов, выполнении теоретических и экспериментальных исследований, обсуждении и резюмировании результатов.

По теме диссертационной работы опубликовано 7 научных работ, в том числе: 1 (одна) статья в рецензируемом научном издании по научному направлению темы диссертации, индексируемом в Science Citation Index Expanded базы Web of Science (Clarivate Analytics) и по CiteScore в базе Scopus (Elsevier) IF = 5.4 Квартиль (Web of Science) – Q1, Перцентиль SCOPUS-78%, 3 (три) статьи в отечественных изданиях в области физики, наноматериалов и нанотехнологий, рекомендованных КОКСОН МОН РК, 3 (три) работы в сборниках Международных конференций.

Сведения об основных публикациях, индексируемых в Science Citation Index Expanded базы данных Web of Science (Clarivate Analytics), в рецензируемом научном издании, имеющем перцентиль по CiteScore в базе Scopus (Elsevier) по теме диссертации:

1. Tolubayeva, D.B.; Gritsenko, L.V.; Kedruk, Y.Y.; Aitzhanov, M.B.; Nemkayeva, R.R.; Abdullin, K.A. Effect of Hydrogen Plasma Treatment on the Sensitivity of ZnO Based Electrochemical Non-Enzymatic Biosensor. Biosensors

Сведения о публикациях, в изданиях, рекомендуемых Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности:

1. Д.Б. Толубаева, Л.В. Гриценко, Зависимость электрохимических свойств биосенсоров от морфологии слоёв оксида цинка // Вестник КазНУ, Серия физическая. – 2022. – №4 (83). – с. 29-37.

2. D.B. Tolubayeva, Y.Y. Kedruk and L.V. Gritsenko, Influence of plasma and heat treatments on the properties of ZnO nanorods // Physical Sciences and Technology. – 2022. – Vol. 9 (No. 3-4). – p. 11-17.

3. D.B. Tolubayeva, L.V. Gritsenko, Y.Y. Kedruk, K.K. Mustafina, M.B. Aitzhanov, Kh.A. Abdullin, Influence of zinc oxide morphology on its photocatalytic properties // Вестник КарГУ, Серия физическая. – 2023. – Vol. 110, №2. – с. 34-45.

Сведение о докладах, доложенных и обсужденных по результатам диссертационной работы на Международных и Республиканских научно-практических конференциях:

1. Толубаева Д.Б., Гриценко Л.В. Влияние глюкозооксидазы на электрохимические свойства биосенсоров // Труды XLVII международной научно-практической конференции «Advances in Science and Technology», Москва. – 2022. – с. 33-35.

2. Толубаева Д.Б., Палтушева Ж.У., Жайдары А., Гриценко Л.В. Электрохимические свойства наностержней оксида цинка // Труды Международной конференции студентов и молодых ученых «Фараби элемі», Алматы. – 2023. – С. 96.

3. Толубаева Д.Б., Гриценко Л.В. Electrochemical Biosensor Based On ZnO Nanorods // Труды Международной конференции студентов и молодых ученых «Фараби элемі», Алматы. – 2023. – С. 95.