

**ТОЛУБАЕВА ДИАНА БАҚЫТҚЫЗЫНЫҢ**  
«8D07101 – Инженериядағы нанотехнология» мамандығы бойынша  
философия докторы (PhD) дәрежесін алуға ұсынылған  
**«НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ ЖАРТЫЛАЙ ӨТКІЗГІШ ОКСИДТЕРДІҢ**  
**ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ»**  
диссертациялық жұмысының  
**АҢДАТПАСЫ**

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты** – нанокұрылымды оксидті жартылай өткізгіштердің бақыланатын синтезінің арзан әдістерін әзірлеу және сенсорлық электроникада қолдану перспективасымен олардың электрохимиялық және құрылымдық қасиеттерін зерттеу.

**Зерттеу міндеттері және олардың ғылыми-зерттеу жұмысын жүргізудегі орны**

1. Нанокұрылымды мырыш оксидін алу әдістерін талдау және сенсорлық электроника құрылғыларында синтезделген нанокұрылымды жартылай өткізгіш оксид материалдарын қолданудың одан әрі перспективаларын анықтау. Бұл мәселенің шешімі 1-тарауда көрсетілген. Тотықты жартылай өткізгіштердің физика-химиялық сипаттамалары, ZnO нанокұрылымдарын алудың белгілі әдістері және сенсорлық электроника құрылғыларында оксидті жартылай өткізгіш наноматериалдарды қолдану көрсетілген.

2. Нанокұрылымды жартылай өткізгіш оксидтерді синтездеудің тиімді, үнемді әдістерін әзірлеу: төмен температуралы гидротермиялық әдіс, химиялық тұндыру әдісі, термиялық ыдырау әдісі. Бұл мәселенің шешімі 2 тарауда көрсетілген. Мырыш оксиді, химиялық тұндыру және термиялық ыдырау синтезінің төмен температуралы гидротермиялық әдісі ұсынылды.

3. Басқарылатын синтездің оңтайлы параметрлерін анықтау. Бұл мәселенің шешімі 2 тарауда көрсетілген. Бұл тарауда төмен температуралы гидротермиялық синтездің, химиялық тұнбаның және термиялық ыдыраудың негізгі параметрлері көрсетілген. Ғылыми-зерттеу жұмыстарын жүргізуге қажетті құрал-жабдықтармен қамтамасыз етілген.

4. Алынған үлгілердің электрохимиялық және құрылымдық қасиеттерін зерттеу. Бұл мәселенің шешімі 3-тарауда көрсетілген. Сканерлеуші электронды микроскопияның, рентгендік құрылымдық талдаудың, оптикалық спектроскопияның, фотолюминесценцияның және нанотерсектер мен мырыш оксиді нанofilmдеріне негізделген модификацияланған электродтардың электрохимиялық сипаттамаларының нәтижелері берілген.

5. Синтезделген нанокұрылымды жартылай өткізгіш оксидті материалдарды сенсорлық электроника құрылғыларында қолдану перспективаларын анықтау. Бұл мәселенің шешімі 3 тарауда көрсетілген. Көрсетілген параметрлермен ZnO синтезінің қарастырылған әдістері аскорбин қышқылын ферментативті емес анықтауға арналған электродтарды және органикалық бояғыштарды ыдыратуға арналған ультракүлгін сәулеленудің әсері арқылы жоғары белсенді фотокатализаторларды алуға мүмкіндік береді. Бұл әдістер үнемді, іске асыру оңай, күрделі қымбат жабдықтарды қажет етпейді және ауқымды өндіріске жарамды.

## **Зерттеу әдістері**

Диссертациялық жұмыс шеңберінде келесі әдістер қолданылды:

- әдеби көздерді сыни талдау және патенттік зерттеулер;
- нанокұрылымды жартылай өткізгіш оксидті материалдар негізінде биосенсорларды жасау бойынша эксперименттерді жоспарлау және жүргізу.

Қойылған мақсаттарға жету үшін нанокұрылымдық мырыш оксидін синтездеудің келесі химиялық әдістері қолданылды: гидротермиялық әдіс, химиялық тұндыру әдісі, термиялық ыдырау әдісі.

Зерттеу нәтижелерін түсіндіру үшін оптикалық спектроскопия, сканерленген электронды микроскопия, рентгендік дифракция, Раман спектроскопиясы, фотолюминесценция, циклдік вольтамперометрия және рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия сияқты нанокұрылымды материалдарды талдаудың заманауи әдістері қолданылды.

## **Қорғауға ұсынылған негізгі ережелер (дәлелденген ғылыми гипотезалар және жаңа білім болып табылатын басқа қорытындылар)**

1. Гидротермиялық әдіспен алынған мырыш оксидінің наношоғырларының массивтерін атмосферада 450°C температурада бір сағат бойы өңдеу, одан кейін сутегі плазмасында қысқа мерзімді өңдеу дәндер шекарасында адсорбцияланған оттегімен жасалған беттік күйлердің пассивациялануын тудырады. ауада алдын ала күйдіру, бұл зарядтың тасымалдануын жеделдететін және ZnO үлгілерінің кедергісін төмендететін бос электрон тасымалдаушылар санының артуына ықпал етеді.

2. Электрохимиялық ферментсіз датчиктің сезімталдығы технологиялық өңдеуге байланысты. Бейтарап электролит PBS өлшенген аскорбин қышқылының (AA) сезімталдық мәндері ZnO нанотеректеріне бастапқыда, ауада күйдірілген (AT) және кейін сутегі плазмасында (AT+PT) өңделген ауада күйдірілген негіздегі сенсорлар үшін 73, 44 және 92 мкА/мм-1 см-2 болды, Термиялық өңдеуден кейін химиялық тұндыру арқылы синтезделген ZnO наношоғырларының массивтерін сутегі плазмасымен өңдеу бейтарап электролиттегі аскорбин қышқылы молекулаларын анықтау үшін жоғары сезімталдықты ферментсіз датчикті құрудың тиімді технологиялық қадамы екені көрсетілді.

3. Сутегі плазмасында өңделген ZnO үлгілерінің сіңіру коэффициенті ең төмен, ал бастапқы үлгілерде ең жоғары болады. Бастапқы үлгілердің оптикалық жолақ аралығы 3,125 эВ, термиялық күйдіруге ұшыраған үлгілер үшін 3,15 эВ, ауада күйдірілген үлгілер үшін, одан кейін сутегі плазмасында өңдеуден өткен үлгілер үшін 3,2 эВ, тек сутегі плазмасымен өңделген үлгілер үшін 3,25 эВ болды. Сутегі плазмасында өңдеуден кейін термиялық күйдіруге ұшыраған синтезделген ZnO үлгілері фотолюминесценцияның ең жоғары қарқындылығына ие болды.

4. Реттелген жұқа ZnO наношоғырларының массивтері бар дайындалған ITO/ZnO/GOx/ Нафион электродтары буферлік ерітіндіде глюкозаны анықтау кезінде ~50 мкА/мм см<sup>2</sup> жоғары сезімталдық көрсетті, бұл оларды биосенсорларды құру үшін негіз ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

## Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы

Ғылыми зерттеу барысында келесі ғылыми нәтижелер алынды:

1. Төмен температуралы гидротермиялық әдіспен өсірілген мырыш оксидінің нанокұрылымды массивтері аскорбин қышқылын анықтау үшін тиімді, үнемді, тұрақты, сезімталдығы жоғары ферментативті емес электрохимиялық биосенсорды құру үшін негіз ретінде пайдаланылуы мүмкін екендігі көрсетілді.

2. Ауада термиялық күйдіру, содан кейін сутегі плазмасында қысқа мерзімді өңдеу ZnO үлгілерін ылғалдан және OH<sup>-</sup> иондарынан тазартады, оптикалық рекомбинацияның әртүрлі арналарына әсер етеді және пассивтенген күйлердің концентрациясын арттырады, бұл беттің активтенуіне әкеледі және талданатын затпен беттік реакциялардың рөлін арттырады, яғни биосенсордың сезімталдығын артады.

3. Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияның көмегімен қарастырылған ZnO үлгілерінің бетінің элементтік құрамын және химиялық күйін зерттеу нәтижелері термиялық және плазмалық өңдеулер күйдіру шыңының төменгі энергияға ығысуына әкелетінін, сонымен бірге бір мезгілде Zn2p<sub>3/2</sub> және Zn2p<sub>1/2</sub> шыңдары жоғарырақ энергияға қарай ығысады, бұл ZnO NW AT+PT үлгілері үшін Zn және O беттік валенттік электрон бұлттарының тығыздығы төмендейтінін, ал валенттік электронның және ядролық деңгей электронының байланыс энергиясы артқанын көрсетеді. Оттегі бос орындардағы торлы емес O<sup>2-</sup> иондарына немесе O<sup>2-</sup> иондарына сәйкес келетін O<sub>2</sub> оттегі жолағының қарқындылығының артуы ZnO AT+PT үлгілеріндегі бос тасымалдаушылар концентрациясының жоғарылауымен сәйкес келеді, сондықтан ZnO AT-да +PT үлгілері H-өңдеуден кейін рекомбинация орталықтарының концентрациясын төмендетеді.

4. Атмосферада ZnO үлгілерін алдын ала жасыту арқылы H-өңдеу бетті тұрақтандыруға көмектесетіні, нәтижесінде бұл үлгілер айтарлықтай ескірмейтіні анықталды. ZnO NW/ITO электроды бастапқы реакциясын 10 күннен кейін 98,7%, 20 күннен кейін 97,8% және 30 күннен кейін 96,8% сақтап қалды, бұл ZnO қабаттарының жоғары тұрақтылығын көрсетеді.

5. Мырыш оксидінің жұқа қабықшалар түріндегі жоғары бағдарланған қабаттары және ITO субстраттарындағы наноторлардың массивтері ерітіндіден химиялық тұндырудың үнемді әдісін қолдана отырып синтезделді. Бұл үлгілердің оптикалық, құрылымдық және биохимиялық қасиеттері зерттелді. Жеке өсетін ZnO наноторлары бар үлгілер жұқа қабық түзетін таяқшалары бар үлгілерге қарағанда жоғары сезімталдық танытқаны көрсетілді.

6. ZnO нанодтары ферменттердің жақсы сақталуына байланысты GOx иммобилизациясы үшін қолайлы матрицаны көрсетті. GOx және ZnO нанодтары арасында тікелей электрон тасымалдауға қол жеткізілді, нәтижесінде глюкозаға каталитикалық қасиеттер берілді. Жасалған ITO/ZnO/GOx/Nafion электродтары глюкоза биосенсорлары үшін негіз ретінде пайдаланылуы мүмкін.

7. Ерітіндіден химиялық тұндыру арқылы синтезделген, субстратқа қатысты тік бағытталған мырыш оксидінің наношоғырларынан тұратын үлгілердің құрылымдық, фотолюминесценттік және оптикалық қасиеттерін салыстыру жүргізілді, түпнұсқалары муфельді пеште термиялық күйдіруге

ұшырады. 450°C температурада 1 сағат аралықта, сонымен қатар ауада алдын ала күйдіру арқылы сутегі плазмасында өңделеді. Сутегі плазмасында өңделген үлгілердің сіңіру коэффициенті ең төмен, ал ең жоғарысы – бастапқы ZnO үлгілері екені көрсетілді. Сутегі плазмасында өңдеуден кейін термиялық күйдіруге ұшыраған синтезделген ZnO үлгілері фотолюминесценцияның ең жоғары қарқындылығына ие болды.

### **Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу**

Бұл ғылыми-зерттеу жұмысының қажеттілігінің негіздемесі жартылай өткізгіш наноматериалдар негізінде биосенсорларды құрудағы зерттеулердің өзектілігі болып табылады.

#### **Жұмыстың жаңалығы**

1. Төмен температуралы гидротермиялық әдіспен өсірілген мырыш оксидінің наношоғырларының массивтері тұрақты параметрлері бар аскорбин қышқылының тиімді, үнемді және сенімді ферментсіз биосенсорлары екендігі көрсетілді.

2. Алғаш рет термиялық өңдеу, содан кейін сутегі плазмасында өңдеу арқылы ZnO сенсорының сезімталдығын арттырудың қарапайым әдісі жасалды. Тұрақты және тиімді ZnO NW/ITO электродтары 92 мкАмМ-1см-2 жоғары сезімталдықты көрсетті.

3. Гидротермиялық әдіспен синтезделген үлгілердің спектрлерінің негізгі айырмашылығы 450 °C температурада атмосферада термиялық өңдеу және одан кейін сутегі плазмасында өңдеу тербеліс режимдерінің қарқындылығының артуына ықпал ететіндігі анықталды. , олардың шыңдары 100 см<sup>-1</sup>, 333 см<sup>-1</sup>, 437 см<sup>-1</sup> және 1152 см<sup>-1</sup> аралығында болады. Бұл режимдердің қарқындылығының жоғарылауы және термиялық және H-өңдеулерден кейін жаңа шыңдардың болмауы өңдеулерден кейін ZnO үлгілерінің кристалдылық дәрежесінің жоғарылауын көрсетеді.

4. Нанокұрылымды ZnO үлгілерінің электрохимиялық қасиеттеріне әсер ететін зарядты тасымалдау кедергісінің өсуден кейінгі қолданылатын өңдеулерге тәуелділігі анықталды.

#### **Жұмыстың практикалық маңыздылығы**

Төмен температуралық синтез нәтижесінде алынған үлгілер наносөлшемді диапазонда ұсынылғандықтан, үлкен үлестік ауданына ие. Олардың электрохимиялық және құрылымдық қасиеттеріне байланысты алынған нанокұрылымдық жартылай өткізгіш материалдар сенсорлық электроника құрылғыларының негізі ретінде пайдалануға перспективалы болып табылады.

Диссертациялық жұмыста заманауи зерттеу әдістерін қолдана отырып, ғылыми жұмыс нәтижелерінің сенімділігінің жеткілікті дәрежесін анықтайтын өндірістік жағдайларға барынша жақын тәжірибелер жүргізілді.

### **Ғылыми даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі**

Қазақстан Республикасын индустриялық-инновациялық дамытудың 2020–2025 жылдарға арналған мемлекеттік бағдарламасына сәйкес ішкі және сыртқы нарықта Қазақстан Республикасының бәсекеге қабілетті өңдеуші

өнеркәсібін құру қажет. Сондықтан сенсорлық электроникада пайдалану үшін нанокұрылымды жартылай өткізгіш оксидтердің электрохимиялық және құрылымдық қасиеттерін зерттеу ішкі және сыртқы нарықта сұранысқа ие өңделген тауарлардың ауқымын кеңейтуге мүмкіндік береді.

Зерттеу АР08856173 «Сезімталдығы жоғары биосенсорларды жасау үшін аз өлшемді жартылай өткізгіш материалдардың қасиеттерін синтездеу және зерттеу» жобасы аясында жүзеге асырылды.

### **Докторанттың әрбір басылымды дайындауға қосқан үлесі**

Докторанттың ғылыми нәтижелерді алуға жеке қатысуы эксперименттерді жоспарлау мен жүргізуден, теориялық және эксперименттік зерттеулерді орындаудан, нәтижелерді талқылаудан және қорытындылаудан тұрады.

Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша 7 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде: диссертация тақырыбының ғылыми бағыты бойынша рецензияланған ғылыми басылымда Web of Science Science Citation Index Expanded дерекқорында индекстелген 1 (бір) мақала. (Clarivate Analytics) және Scopus дерекқорындағы CiteScore сәйкес (Elsevier) IF = 5.4 Quartile (Web of Science) – Q1, Percentile SCOPUS-78%, физика, наноматериалдар және нанотехнологиялар саласындағы ҚР БҒМ ҒЖСҚК ұсынған отандық басылымдарда 3 (үш) мақала, Халықаралық конференциялар жинақтарында 3 (үш) мақала жарияланды.

*Диссертация тақырыбы бойынша Scopus (Elsevier) деректер базасында CiteScore пайыздық көрсеткіші бар рецензияланған ғылыми басылымда Web of Science дерекқорының (Clarivate Analytics) кеңейтілген Science Citation Index индексінде индекстелген негізгі жарияланымдар туралы ақпарат :*

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 2023, 13, 793. IF = 5.4 Квартиль (Web of Science) – Q1, Процентиль SCOPUS-78%, <https://doi.org/10.3390/bios13080793>

*Ғылыми жұмыстың негізгі нәтижелерін жариялау үшін Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған басылымдардағы жарияланымдар туралы мәліметтер:*

1. Д.Б. Толубаева, Л.В. Гриценко, Зависимость электрохимических свойств биосенсоров от морфологии слоёв оксида цинка // ҚазҒУ Хабаршысы, Серия физикалық. – 2022. – №4 (83). –29-37 б.

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 // ҚарМУ Хабаршысы, Серия физикалық. – 2023. – Vol. 110, №2. –34-45 б.

*Халықаралық және Республикалық ғылыми-тәжірибелік конференцияларда диссертациялық жұмыс нәтижелері бойынша ұсынылған және талқыланған баяндамалар туралы ақпарат:*

1. Толубаева Д.Б., Гриценко Л.В. Влияние глюкозооксидазы на электрохимические свойства биосенсоров // XLVII халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференция материалдары «Advances in Science and Technology», Мәскеу. – 2022. – 33-35 б.

2. Толубаева Д.Б., Палтушева Ж.У., Жайдары А., Гриценко Л.В. Электрохимические свойства наностержней оксида цинка // Студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясының материалдары «Фараби әлемі», Алматы. – 2023. – Б. 96.

3. Толубаева Д.Б., Гриценко Л.В. Electrochemical Biosensor Based On ZnO Nanorods // Студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясының материалдары «Фараби әлемі», Алматы. – 2023. – Б. 95.