

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАРАГАНДИНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Протокол № 11
расширенного заседания кафедры «Обработки металлов давлением»
от 04.01.2024 г.

Дата проведения: 04 января 2024 г.
Время проведения: 14.00 ч.
Место проведения: г. Темиртау, пр. Республики, 30,
Главный корпус, 132 ауд.

Председатель: Айнабекова С.С.
Секретарь: Ибраева А.Е.

Присутствовали:

Кафедра «ОМД»: PhD, заведующий кафедрой Айнабекова С.С., к.т.н., доцент Аманжолов Ж.К., к.т.н., PhD, доцент Панин Е.А., PhD, ст.преподаватель Ахметова Г.Е., PhD, ст.преподаватель Волокитин А.В., ст. преп. Ибраева А.Е., ст.преп. Кузьмина Н.Ю. Есболат А.Б., Туысхан К., Денисова А.В.

Приглашенные с других кафедр: к.т.н., заведующий кафедрой МиМ Ержанов А.С., профессор каф. МиМ Нурумгалиев А.Х., к.т.н., доцент Жабалова Г.Г., к.х.н., доцент Кабиева С.К., д.т.н., профессор Базаров Б.А., к.т.н. Конакбаева А.Н., к.т.н., профессор Романов В.И., PhD Харченко Е.М., PhD Жаслан Р.К.

Повестка дня:

1. Заслушивание докторанта Толубаеву Диану Бахытовну по теме диссертационной работы «Электрохимические и структурные свойства наноструктурированных полупроводниковых оксидов» на соискание ученой степени доктора философии PhD по специальности 8D07101 – «Нанотехнологии в инженерии».

1. СЛУШАЛИ: председателя Айнабекову С.С. (доложила краткую информацию о представляемой к заслушиванию диссертационной работы).

Тема диссертационной работы Толубаевой Д.Б. утверждена приказом ректора № 05.1.01-01/47 от 28.01.2022г. научными консультантами утверждены: PhD., профессор Гриценко Леся Владимировна (Казахский национальный технический исследовательский университет имени К. Сатпаева) и PhD, профессор Riad Taha Mutleq Al-kasasbeh (University of Jordan, Иордания).

Теоретическая и научная компоненты, а также все виды практик докторантом Толубаевой Д.Б. выполнены в полном объеме. Научная стажировка пройдена на базе ТОО «Физико-технический институт» (г. Алматы, РК).

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, Процентиль 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.

Далее передал слово для доклада докторанту Толубаевой Д.Б.

СЛУШАЛИ: Толубаеву Д.Б., которая доложила краткое содержание диссертационной работы:

Основание и исходные данные для разработки темы.

В настоящее время наноструктурированные материалы оксидных полупроводников используются в качестве функциональных единиц при изготовлении электронных, оптоэлектронных, электрохимических и электромеханических наноустройств. Среди одномерных наноструктур наностержни оксида цинка (ZnO) являются одним из важнейших наноматериалов, активно используемых в современной электронике.

Оксид цинка представляет собой полупроводниковый материал с прямой запрещённой зоной (3,37 эВ) и высокой энергией связи экситонов (60 мэВ) при комнатной температуре. Кроме того, ZnO биосовместим, биоразлагаем и биобезопасен для медицинских и экологических применений. При нормальных условиях ZnO имеет гексагональную структуру вюрцита. Структуру ZnO можно описать как серию чередующихся плоскостей, состоящих из тетраэдрически координированных O²⁻ и Zn²⁺, расположенных попеременно вдоль оси. Благодаря своим характеристикам наностержни ZnO привлекательны для использования в электронике, оптике и фотонике, в частности в солнечных элементах, наногенераторах, газовых сенсорах, фотодетекторах и других устройствах. Наностержни ZnO активно используются в качестве фотокатализаторов для инактивации бактерий и вирусов, а также для разложения загрязнителей окружающей среды, таких как красители, пестициды и летучие органические соединения, под действием ультрафиолетового излучения.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.

Современная медицина демонстрирует важность широкого класса веществ, таких как витамины, минералы, антиоксиданты, для поддержания основных физиологических процессов в организме, для профилактики и лечения заболеваний. Развитие простых методов мониторинга уровней витаминов и питательных веществ является важным вопросом для улучшения диагностических инструментов при определении качества продуктов и способствует повышению качества жизни.

В частности, методы детектирования важного витамина С - аскорбиновой кислоты (АК) привлекают значительные усилия исследователей. Аскорбиновая кислота представляет собой водорастворимый витамин, содержащийся в большинстве биологических систем, овощах и фруктах. Аскорбиновая кислота играет важную роль в метаболизме человека, удаляя свободные радикалы. Добавление аскорбиновой кислоты к основному рациону питания в качестве антиоксиданта в высоких дозах использовалось в качестве вспомогательной терапии при лечении таких серьезных заболеваний, как рак и болезнь Паркинсона. Дефицит аскорбиновой кислоты вызывает повышенную вероятность развития цинги. Поэтому для медицинских приложений и пищевой промышленности очень важно определять содержание аскорбиновой кислоты в натуральных и готовых пищевых продуктах, овощах, фруктовых соках, лекарствах и физиологических жидкостях.

В настоящее время развиваются различные аналитические методы определения уровня аскорбиновой кислоты, такие как хемилюминесцентные, спектрометрические и люминесцентные методы. Большинство из этих методов основано на восстановительных свойствах аскорбиновой кислоты, однако селективность этих методов страдает из-за влияния других восстановителей в образце. Для обнаружения аскорбиновой кислоты часто используют электрохимические методы, поскольку АК является электроактивным соединением. Электрохимический метод характеризуется высокой чувствительностью, простотой в эксплуатации и дешевизной.

Разработке электрохимических биосенсоров на основе тонких плёнок и наноструктур оксида цинка ZnO посвящено большое количество исследовательских работ. Использование наноматериалов позволило модернизировать подход к передаче сигналов в биосенсорах, что привело к повышению чувствительности и производительности биосенсоров. Эффективное использование оксида цинка в биосенсорах возможно благодаря высокой электропроводности ZnO, широкой запрещённой зоне 3.37 эВ и высокой энергии связи экситона 60 мэВ. Широкая запрещённая зона способна поддерживать большие электрические поля, что обеспечивает высокое напряжение пробоя и стабильность полупроводника.

Биосенсоры на основе оксида цинка признаны перспективными благодаря экономичности и нетоксичности, доступности прекурсоров, высокой изоэлектрической точке. Высокое значение изоэлектрической точки способствует высокому уровню поглощения белков, ферментов и ДНК за счёт электростатических взаимодействий. Эти типы биосенсоров часто используются для обнаружения таких видов аналитов, как раковые клетки, мочевая кислота, холестерин, аскорбиновая кислота и глюкоза. ZnO является важным многофункциональным наноматериалом и используется в оптических и электрохимических биосенсорах.

Актуальность темы исследования.

Актуальность исследования заключается в необходимости разработки низкочастотных методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых материалов, перспективных для использования в сенсорной электронике.

Биосенсоры для определения уровня сахара в крови имеют широкое промышленное, экологическое и медицинское применение для диагностирования и лечения диабета. Сахарный диабет – это метаболическое заболевание, которое вызывает аномальный уровень сахара в крови. На текущий момент эта болезнь пока неизлечима и является одной из основных причин человеческой смертности и инвалидности в мире. При данном виде заболевания происходит нарушение обмена веществ, которое связано с дефицитом инсулина в организме. Кроме того, следствием сахарного диабета является почечная недостаточность, ишемическая болезнь сердца, заболевания сосудов, слепота, нарушение мозгового кровообращения и другие заболевания. Следовательно, пациентам, страдающим диабетом, необходимо постоянно контролировать уровень глюкозы в крови, чтобы избежать осложнений. Таким образом, создание точных, простых в использовании, экономичных сенсоров для обнаружения глюкозы в крови является актуальной задачей. Развитие биосенсоров позволило получить значительные результаты в области биологии, физики, химии. Одним из перспективных видов сенсоров являются электрохимические биосенсоры, позволяющие определять уровень глюкозы в крови.

К электрохимическим методам относятся амперометрический, вольтамперометрический, калориметрический методы. Существуют различные способы иммобилизации фермента глюкозооксидазы, такие как полимеризация, инкапсуляция, ассимиляция и др. Активно используются неферментативное и ферментативное биосенсорное определение глюкозы.

При электрохимическом исследовании распознавание между ферментом и субстратом обеспечивает высокую селективность ферментного датчика и низкий предел обнаружения. Электрохимические биосенсоры на основе глюкозооксидазы (GOx) являются

предпочтительными устройствами для определения уровня глюкозы в крови ввиду их простоты, селективности, высокой чувствительности и точности. Однако на активность фермента оказывают значительное влияние внешние факторы окружающей среды, такие как уровень pH, токсичность материала, температура, что сказывается на стабильности фермента. Кроме того, остаются проблемы с использованием биосенсоров глюкозы на основе ферментов из-за низкой эффективности иммобилизации ферментов на твёрдом электроде. Для решения данной проблемы многие исследователи применяют наноструктурированные материалы.

Оксид цинка (ZnO) является перспективным полупроводниковым материалом, используемым для изготовления электрохимических биосенсоров глюкозы ввиду его биосовместимости и таких уникальных свойств, как низкая токсичность, высокая подвижность носителей и простота получения. ZnO обладает ИЭП $\sim 9,5$, что подходит для адсорбции ферментов с низкой ИЭП, особенно GOx (ИЭП: $\sim 4,2-4,5$), за счёт электростатического притяжения. Окислительно-восстановительная способность фермента всегда затруднена, когда окислительно-восстановительный центр изолирован. Следовательно, перенос электрона не происходит напрямую, если нет окислительно-восстановительного потенциала. В этом случае применяется медиатор. Однако использование ZnO обеспечивает прямой перенос электронов без использования окислительно-восстановительного медиатора, так как электрод и фермент работают в небольшом окне потенциалов близком к окислительно-восстановительному потенциалу самого фермента, тем самым снижая восприимчивость биосенсора к другим мешающим биомолекулам.

Биосенсоры играют жизненно важную роль в промышленных, медицинских и других приложениях для химического анализа веществ. Электрохимические биосенсоры являются неинвазивным инструментом для мониторинга биологических веществ, привлекая тем самым внимание исследователей благодаря простоте сборки, быстрому отклику, высокой чувствительности и низкой стоимости. Одним из веществ, детектируемых электрохимическими методами, является аскорбиновая кислота (АК), так как её наличие в организме способствует адекватным физиологическим функциям иммунной, центральной нервной и кровеносной системы, что позволяет предотвращать и лечить различные заболевания.

Биодатчики глюкозы на основе оксида цинка различной морфологии в виде наночастиц, нанолентов, нанолент и др. обладают необходимой поверхностью для иммобилизации ферментов, но демонстрируют относительно низкую стабильность, так как они легко отделяются от рабочего электрода во процессе функционализации.

Адгезия может быть улучшена за счёт выращивания наностержней непосредственно на подложках, а не путём переноса несвязанных наноструктур на подложки. Таким образом, структура наностержней ZnO идеальна для иммобилизации ферментов, поскольку она обеспечивает прямой и быстрый перенос электронов между основой электрода и ферментом. Кроме того, наностержни, выращенные непосредственно на подложке, обеспечивают высокую стабильность, поскольку процесс является химически и механически надёжным.

Существуют различные методы синтеза наностержней ZnO: электролиз, гидротермальный метод, газофазный метод, осаждение из газовой фазы в присутствии металлоорганических соединений, магнетронное распыление и другие.

Новизна темы

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 °С 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.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.

В процессе выполнения работы проводился анализ эффективных методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых материалов, перспективных для использования в сенсорной электронике, таких как гидротермальное осаждение, метод термического осаждения и метод химического осаждения из раствора. В планируемую научно-техническую разработку входило теоретическое обоснование данных методов.

Использованные методы синтеза - подходящие методы для синтеза различных полупроводниковых наноструктур со значительными оптическими свойствами, демонстрирующими отличную фотолюминесценцию, УФ-поглощение и высокую ширину запрещенной зоны. Оптические свойства и термическая стабильность являются ключевыми факторами для материалов, используемых для создания оптоэлектронных и сенсорных устройств.

Механизмы образования оксида цинка указанными методами основаны на одном или нескольких из следующих процессов: зародышеобразование частиц, диффузионный рост, оствальдовское созревание, агрегация частиц и спекание. Наиболее влияющими параметрами синтеза в целом являются температура, продолжительность синтеза и концентрация компонентов раствора. Более высокие температуры обычно приводят к образованию более крупных частиц оксида цинка; длительное время синтеза часто приводит к агломерации и спеканию частиц оксида цинка. Однако примеси могут уменьшить степень агломерации. В целом химические методы синтеза более предпочтительны ввиду их гибкости, которая обусловлена большей изменчивостью свойств получаемых образцов оксида цинка.

Цель исследования: является разработка низкочастотных методов контролируемого синтеза наноструктурированных оксидных полупроводников и исследование их электрохимических и структурных свойств с перспективой применения в сенсорной электронике.

Объектом исследования являются электрохимические и структурные свойства синтезированных наноструктурированных оксидных полупроводников.

Предметом исследования является полупроводниковые оксидные наноматериалы.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом.

Для достижения поставленных целей были поставлены следующие задачи:

1. Разработать эффективные экономичные методы синтеза наноструктурированных полупроводниковых оксидов: низкотемпературный гидротермальное осаждение, метод химического осаждения, метод термического разложения.
2. Исследовать электрохимические и структурные свойства полученных образцов.
3. Определить оптимальные параметры контролируемого синтеза.

4. Определение перспектив применения синтезированных наноструктурированных полупроводниковых оксидных материалов в устройствах сенсорной электроники.

Практическая и теоретическая значимость научных результатов, степень их достоверности.

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.

Положения, 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 межзёрнных 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 мкА/мМ·см⁻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.

Вопросы участников заседания кафедры:

Вопрос 1: В чем заключается научная новизна и практическая значимость Вашей научной работы?

Вопрос 2: Поясните Сущность гидротермального метода синтеза?

Вопрос 3: В каких областях планируются использование полупроводниковых оксидов, синтезированных в вашей работе?

Вопрос 4: Какова стойкость предлагаемых Вами электродов? сложность изготовления и материалы?

Вопрос 5: Оценивался ли Вами экономический?

Вопрос 6: Как определялась Оценка поперечных размеров кристаллитов ZnO?

Вопрос 7: Поясните, в чем заключается особенность предлагаемого Вами метода гидротермального метода синтеза?

Вопрос 8: Были ли изучены фотокаталистические свойства ZnO в Вашей работе?

На все заданные вопросы докторантом Толубаевой Д.Б. даны исчерпывающие ответы.

Вопрос 9: Какое оборудование применялось?

Вопрос 10: Назовите размеры полученных образцов?

СЛУШАЛИ: председателя Айнабекову С.С., которая сообщила, что на диссертационную работу Толубаевой Д.Б. получено две рецензии.

Первая рецензия от к.т.н., директор «Департамента академической политики» Карагандинского индустриального университета Харченко Е.М., которая отмечает следующее:

Актуальность темы заключается в необходимости разработки низкочастотных методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых материалов, перспективных для использования в сенсорной электронике.

Биосенсоры для определения уровня сахара в крови имеют широкое промышленное, экологическое и медицинское применение для диагностирования и лечения диабета. Сахарный диабет – это метаболическое заболевание, которое вызывает аномальный уровень сахара в крови. На текущий момент эта болезнь пока неизлечима и является одной из основных причин человеческой смертности и инвалидности в мире. При данном виде заболевания происходит нарушение обмена веществ, которое связано с дефицитом инсулина в организме. Кроме того, следствием сахарного диабета является почечная недостаточность, ишемическая болезнь сердца, заболевания сосудов, слепота, нарушение мозгового кровообращения и другие заболевания. Следовательно, пациентам, страдающим диабетом, необходимо постоянно контролировать уровень глюкозы в крови, чтобы избежать осложнений. Таким образом, создание точных, простых в использовании, экономичных сенсоров для обнаружения глюкозы в крови является актуальной задачей. Развитие биосенсоров позволило получить значительные результаты в области биологии, физики, химии. Одним из перспективных видов сенсоров являются электрохимические биосенсоры, позволяющие определять уровень глюкозы в крови.

Оксид цинка (ZnO) является перспективным полупроводниковым материалом, используемым для изготовления электрохимических биосенсоров глюкозы ввиду его биосовместимости и таких уникальных свойств, как низкая токсичность, высокая подвижность носителей и простота получения. ZnO обладает ИЭП $\sim 9,5$, что подходит для адсорбции ферментов с низкой ИЭП, особенно GOx (ИЭП: $\sim 4,2-4,5$), за счёт электростатического притяжения. Окислительно-восстановительная способность фермента всегда затруднена, когда окислительно-восстановительный центр изолирован. Следовательно, перенос электрона не происходит напрямую, если нет окислительно-восстановительного потенциала. В этом случае применяется медиатор. Однако использование ZnO обеспечивает прямой перенос электронов без использования окислительно-восстановительного медиатора, так как электрод и фермент работают в небольшом окне потенциалов близком к окислительно-восстановительному потенциалу самого фермента, тем самым снижая восприимчивость биосенсора к другим мешающим биомолекулам.

В целом, рецензент к.т.н. Харченко Е.М. рекомендует диссертационную работу к защите и считает, что докторант заслуживает присуждения научной степени доктора философии PhD 8D07101 – «Нанотехнологии в инженерии».

Вторая рецензия от к.т.н., доцента Карагандинского индустриального университета Конакбаева А.Н., которая отмечает следующее:

Данная научная диссертационная работа представляет комплекс теоретических и экспериментальных исследований, направленные на решение важной технологической проблемы. В работе решаются вопросы разработки низкочастотных методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых материалов, перспективных для использования в сенсорной электронике.

Полученные и представленные в диссертационной работе научные результаты опираются на строгое математическое изложение основных положений и применяемых методов, а также подтверждаются результатами проведенного экспериментального моделирования.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современных средств и методик проведения научных исследований, что дает основание считать полученные результаты достаточно обоснованными и достоверными.

Основные положения достигнутых результатов опубликованы в открытой печати, обсуждены на площадках международных научно-практических конференций, а также представлены актом об использовании результатов научных исследований.

В целом рецензент к.т.н. Конакбаева А.Н. отмечает, что диссертация является завершенной научной работой, соответствующей необходимым требованиям, а Толубаева Д.Б. заслуживает присуждения академической степени доктора философии PhD.

СЛУШАЛИ: председателя Айнабекову С.С., которая зачитала положительный отзыв зарубежного научного консультанта, PhD, профессора Таха Р.А. (Университет Иордании, Иордания) на диссертационную работу Толубаевой Д.Б.

СЛУШАЛИ: председателя Айнабекову С.С., которая зачитала положительный отзыв научного консультанта PhD, профессора Гриценко Л.В. (КазНИТУ имени К.Сатпаева) на диссертационную работу Толубаевой Д.Б., которая также дала характеристику докторанту Толубаевой Д.Б. и отметила ее самостоятельность и активность при выполнении диссертационной работы и рекомендовала диссертационную работу к защите.

СЛУШАЛИ: председателя Айнабекову С.С., которая **подвела итог** расширенного заседания и предложила **проголосовать за положительное заключение расширенного заседания кафедры:**

Актуальность темы исследования.

Биосенсоры для определения уровня сахара в крови имеют широкое промышленное, экологическое и медицинское применение для диагностирования и лечения диабета. Сахарный диабет – это метаболическое заболевание, которое вызывает аномальный уровень сахара в крови. На текущий момент эта болезнь пока неизлечима и является одной из основных причин человеческой смертности и инвалидности в мире. При данном виде заболевания происходит нарушение обмена веществ, которое связано с дефицитом инсулина в организме. Кроме того, следствием сахарного диабета является почечная недостаточность, ишемическая болезнь сердца, заболевания сосудов, слепота, нарушение мозгового кровообращения и другие заболевания. Следовательно, пациентам, страдающим диабетом, необходимо постоянно контролировать уровень глюкозы в крови, чтобы избежать осложнений. Таким образом, создание точных, простых в использовании, экономичных сенсоров для обнаружения глюкозы в крови является актуальной задачей. Развитие биосенсоров позволило получить значительные результаты в области биологии, физики, химии. Одним из перспективных видов сенсоров являются электрохимические биосенсоры, позволяющие определять уровень глюкозы в крови.

К электрохимическим методам относятся амперометрический, вольтамперометрический, калориметрический методы. Существуют различные способы иммобилизации фермента глюкозооксидазы, такие как полимеризация, инкапсуляция, ассимиляция и др. Активно используются неферментативное и ферментативное биосенсорное определение глюкозы.

При электрохимическом исследовании распознавание между ферментом и субстратом обеспечивает высокую селективность ферментного датчика и низкий предел обнаружения. Электрохимические биосенсоры на основе глюкозооксидазы (GOx) являются предпочтительными устройствами для определения уровня глюкозы в крови ввиду их простоты, селективности, высокой чувствительности и точности. Однако на активность фермента оказывают значительное влияние внешние факторы окружающей среды, такие как уровень pH, токсичность материала, температура, что сказывается на стабильности фермента. Кроме того, остаются проблемы с использованием биосенсоров глюкозы на основе ферментов из-за низкой эффективности иммобилизации ферментов на твёрдом электроде. Для решения данной проблемы многие исследователи применяют наноструктурированные материалы.

Оксид цинка (ZnO) является перспективным полупроводниковым материалом, используемым для изготовления электрохимических биосенсоров глюкозы ввиду его биосовместимости и таких уникальных свойств, как низкая токсичность, высокая подвижность носителей и простота получения. ZnO обладает ИЭП $\sim 9,5$, что подходит для адсорбции ферментов с низкой ИЭП, особенно GOx (ИЭП: $\sim 4,2-4,5$), за счёт электростатического притяжения. Окислительно-восстановительная способность фермента всегда затруднена, когда окислительно-восстановительный центр изолирован. Следовательно, перенос электрона не происходит напрямую, если нет окислительно-восстановительного потенциала. В этом случае применяется медиатор. Однако использование ZnO обеспечивает прямой перенос электронов без использования окислительно-восстановительного медиатора, так как электрод и фермент работают в небольшом окне потенциалов близком к окислительно-восстановительному потенциалу самого фермента, тем самым снижая восприимчивость биосенсора к другим мешающим биомолекулам.

Биосенсоры играют жизненно важную роль в промышленных, медицинских и других приложениях для химического анализа веществ. Электрохимические биосенсоры являются неинвазивным инструментом для мониторинга биологических веществ, привлекая тем самым внимание исследователей благодаря простоте сборки, быстрому отклику, высокой чувствительности и низкой стоимости. Одним из веществ, детектируемых электрохимическими методами, является аскорбиновая кислота (АК), так как её наличие в организме способствует адекватным физиологическим функциям иммунной, центральной нервной и кровеносной системы, что позволяет предотвращать и лечить различные заболевания.

Биодатчики глюкозы на основе оксида цинка различной морфологии в виде наночастиц, нанолентов, нанолент и др. обладают необходимой поверхностью для иммобилизации ферментов, но демонстрируют относительно низкую стабильность, так как они легко отделяются от рабочего электрода во процессе функционализации.

Адгезия может быть улучшена за счёт выращивания наностержней непосредственно на подложках, а не путём переноса несвязанных наноструктур на подложки. Таким образом, структура наностержней ZnO идеальна для иммобилизации ферментов, поскольку она обеспечивает прямой и быстрый перенос электронов между основой электрода и ферментом. Кроме того, наностержни, выращенные непосредственно на подложке, обеспечивают высокую стабильность, поскольку процесс является химически и механически надёжным.

Существуют различные методы синтеза наностержней ZnO: электролиз, гидротермальный метод, газофазный метод, осаждение из газовой фазы в присутствии металлорганических соединений, магнетронное распыление и другие.

Научные результаты, их обоснованность и новизна.

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 Zn_{2p3/2} и Zn_{2p1/2} 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 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/Нафифон 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.

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 °С 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.

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Обработка металлов давлением» и в Лаборатории инженерного профиля НАО «Карагандинский индустриальный университет», ТОО «Физико-технический институт», НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», а также в НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби».

Практическая и теоретическая значимость научных результатов, степень их достоверности.

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.

Личное участие докторанта в получении научных результатов.

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

Доказанность выносимых на защиту положений.

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

1. Обработка массивов наностержней оксида цинка, полученных гидротермальным методом, в атмосфере при температуре 450°С 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 мкА/мм² 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 ИТО/ZnO/GOx/Нафийон с массивами упорядоченных тонких наностержней ZnO показали высокую чувствительность ~50 мкА/мм² при обнаружении глюкозы в буферном растворе, что позволяет рассматривать их в качестве основы для создания биосенсоров для детектирования глюкозы.

Полнота опубликования материалов диссертации в печати в соответствии с требованиями п. 6 Правила присуждения степеней

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.

Замечания и предложения

Необходимо отметить, что в диссертационной работе имеются незначительные грамматические и стилистические ошибки, которые не в коем образе не умаляют представленную научно-исследовательскую работу.

Вывод о рекомендации к защите

Диссертационная работа Толубаевой Д.Б. на тему «Электрохимические и структурные свойства наноструктурированных полупроводниковых оксидов» является завершённой научной работой и рекомендуется к защите в диссертационном совете для присуждения Толубаевой Д.Б. ученой степени PhD по специальности 8D07101 – «Нанотехнологии в инженерии».

Голосовали: за положительное заключение расширенного заседания кафедры: диссертационную работу Толубаевой Д.Б. «Электрохимические и структурные свойства наноструктурированных полупроводниковых оксидов» считать завершённой научной работой и рекомендовать к защите в диссертационном совете для присуждения Толубаевой Д.Б. ученой степени PhD по специальности 8D07101 – «Нанотехнологии в инженерии»:

за – все; против – нет; воздержавшихся – нет.

ПОСТАНОВИЛИ: считать диссертационную работу Толубаевой Д.Б. «Электрохимические и структурные свойства наноструктурированных полупроводниковых оксидов» завершенной научной работой и рекомендовать к защите в диссертационном совете для присуждения Толубаевой Д.Б. ученой степени PhD по специальности 8D07101 – «Нанотехнологии в инженерии».

Председатель



Айнабекова С.С.

Секретарь

Ибраева А.Е.