Письменный отзыв официального рецензента на диссертационную работу Толубаевой Дианы Бахытовны на тему

«Электрохимические и структурные свойства наноструктурированных полупроводниковых оксидов», предоставленную на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 8D07101 – «Нанотехнологии в инженерии»

№п/п	Критерии	Соответствие критериям (необходимо отметить один из вариантов ответа)	Обоснование позиции официальногорецензента
1.	Тема диссертации (на дату ее утверждения) соответствует направлениям развития науки и/или государственным программам	1.1 Соответствие приоритетным направлениям развития науки или государственным программам: 1) Диссертация выполнена в рамках проекта или целевой программы, финансируемого(ой) из государственного бюджета (указать название и номерпроекта или программы) 2) Диссертация выполнена в рамках другой государственной программы (указать название программы) 3) Диссертация соответствует приоритетному направлению развития науки, утвержденному Высшей научнотехнической комиссией при Правительстве Республики Казахстан (указать направление)	Диссертационная работа посвящена исследованию низкозатратных методов синтеза полупроводниковых оксидов. Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям развития науки, программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2020 — 2025 годы и Концепции индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2021 — 2025 годы. Исследования, приведенные в данной диссертации, выполнены в рамках проекта на грантовое финансирование AP08856173 «Синтез и исследование свойств низкоразмерных полупроводниковых материалов для создания высокочувствительных биосенсоров».
2.	Важность для науки	Работа вносит/не вносит существенный вклад в науку, а ее важность хорошо раскрыта/не раскрыта	Диссертационная работа вносит большой вклад в развитие науки, так как посвящена изучению методов синтеза и анализа наноструктурных материалов, что имеет большое значение для научного сообщества и инженерной практики. Результаты исследования могут быть использованы для улучшения существующих методик синтеза наноматериалов, а также для разработки новых подходов к созданию материалов с определенными свойствами. Важность представленной работы хорошо раскрыта и заключается в решении актуальных задач разработки низкозатратных методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых

3.	Принцип	Уровень самостоятельности:	материалов, перспективных для использования в сенсорной электронике. Таким образом, данная диссертационная работа вносит существенный вклад в развитие науки и технологий, а также открывает новые перспективы для дальнейших исследований в области наноматериалов и полупроводниковых оксидов. Высокий. Личное участие докторанта в получении
	самостоятельности	1) <u>Высокий;</u> 2) Средний; 3) Низкий; 4) Самостоятельности нет	научных результатов состоит в планировании и проведении опытов, выполнении теоретических и экспериментальных исследований, обсуждении, анализе полученных результатов и написании научных статей.
4.	Принцип внутреннего единства	4.1 Обоснование актуальности диссертации: 1)Обоснована; 2)Частично обоснована; 3)Не обоснована.	Обоснована. Диссертационная работа Толубаевой Дианы Бахытовны является актуальной в области наноматериаловедения и нанотехнологии, электроники и биосенсорики. 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. Существуют различные методы синтеза наностержней ZnO: электролиз, газофазный метод, осаждение из газовой фазы в присутствии металлорганических соединений, магнетронное распыление и другие, которые требуют достаточных ресурсов и времени. Поэтому разработка альтернативных, эффективных и экономичных методов синтеза ZnO является актуальной задачей. Актуальность темы заключается в необходимости разработки низкозатратных методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых материалов, перспективных для использования в сенсорной электронике.

4.2 Содержание диссертации отражает	Отражает. Содержание диссертационной работы
тему диссертации:	целиком и полностью отражает тему, которой она
<u>1) Отражает;</u>	посвящена. Диссертация состоит из введения, трех
2) Частично отражает;	разделов, заключения, списка литературы и
3) Не отражает	приложений. Исследования в диссертационной работе
	направлены на создание низкозатратных методов
	синтеза наноструктурированных полупроводниковых
	материалов, перспективных для использования в
	сенсорной электронике.
4.3. Цель и задачи соответствуют теме	Соответствуют. Цель и задачи, поставленные в
диссертации:	диссертационной работе, полностью соответствуют
1) соответствуют;	теме диссертации.
2) частично соответствуют;	Целью диссертационной работы является: разработка
3) не соответствуют	низкозатратных методов контролируемого синтеза
0) 110 0001201213,101	наноструктурированных оксидных полупроводников и
	исследование их электрохимических и структурных
	свойств с перспективой применения в сенсорной
	электронике.
	Задачи диссертации:
	1. Разработать эффективные экономичные методы
	синтеза наноструктурированных полупроводниковых
	оксидов: низкотемпературный гидротермальный
	метод, метод химического осаждения, метод
	термического разложения.
	2. Определить оптимальные параметры
	контролируемого синтеза.
	Решение данной задачи отражено в Главе 2. В данной
	главе отражены основные параметры
	низкотемпературного гидротермального синтеза,
	методов химического осаждения и термического
	разложения. Приведено необходимое оборудование
	для проведения научно-исследовательской работы.
	3. Исследовать электрохимические и структурные
	свойства полученных образцов.
	4. Определить перспективы применения
	синтезированных наноструктурированных
	полупроводниковых оксидных материалов в
	устройствах сенсорной электроники.

		4.4 Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны: 1) полностью взаимосвязаны; 2) взаимосвязь частичная; 3) взаимосвязь отсутствует	Полностью взаимосвязаны. Диссертационная работа посвящена исследованию возможностей создания эффективных и экономичных методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых оксидов, обоснованно отобраны объекты исследования,
			определены оптимальные параметры контролируемого синтеза, исследованы электрохимические и структурные свойства созданных образцов, результаты проеденных исследований полностью подтверждают гипотезу и обоснованность выводов.
		4.5 Предложенные автором новые решения (принципы, методы) аргументированы и оценены по сравнению с известными решениями: 1) критический анализ есть; 2) анализ частичный; 3) анализ представляет собой не собственные мнения, а цитаты других авторов	Критический анализ есть. В ходе проведения научно- исследовательской работы был проведен аналитический обзор литературы. Список литературных источников состоит из 206 наименований. На основании критического анализа была сформулирована постановка задач исследования диссертации, аргументированное решение которой позволило разработать метод увеличения чувствительности сенсора на основе ZnO путем термической обработки с последующей обработкой в плазме водорода синтезированных образцов. Получены стабильные и эффективные электроды ZnO NW/ITO, демонстрирующие высокую чувствительность 92 мкАмМ-1 см-2 в отношении аскорбиновой кислоты.
5.	Принцип научной новизны	5.1 Научные результаты и положения являются новыми? 1) полностью новые; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Полностью новые. Научные результаты и положения являются полностью новыми. 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 ОН⁻, 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.

- Результаты исследования элементного состава поверхности и химического состояния рассмотренных образцов ZnO рентгеновской методом 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 остовного уровня возрастают. Рост интенсивности полосы кислорода O_2 соответствующей нерешеточным ионам O^{2-} или ионам O^{2-} в кислородных вакансиях, согласуется с увеличением концентрации свободных носителей в образцах ZnO AT+PT, и как следствие, в ZnO AT+PT образцах уменьшается концентрация рекомбинационных центров после Н-обработки.
- 4. Доказано, что Н-обработка образцов ZnO с предварительным отжигом в атмосфере способствует стабилизации поверхности, в результате чего данные образцы не проявляют заметного эффекта старения. Показано, что ZnO NW/ITO электрод сохранил 98.7 % своего первоначального ответа через 10 дней, 97.8 % через 20 дней и 96.8 % через 30 дней, это показывает высокую стабильность синтезированных слоев ZnO.
- 5. Низкотемпературным гидротермальным методом синтезированы высокоориентированные слои оксида цинка в виде тонких пленок и массивов наностержней на ITO подложках. Изучены оптические, структурные и биохимические свойства данных образцов. Показано, что образцы с отдельно

растущими наностержнями ZnO демонстрируют большую чувствительность, чем образцы со стержнями, образующими тонкую пленку.

- 6. Полученные 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/Нафион могут быть использованы в качестве основы для биосенсоров глюкозы.
- сравнение 7. Проведено структурных, фотолюминесцентных и оптических свойств образцов, состоящих ИЗ вертикально ориентированных относительно подложки наностержней оксида цинка, низкотемпературным синтезированных гидротермальным методом, исходных, подвергнутых термическому отжигу в муфельной печи при температуре 450 °C в течение одного часа, а также обработанных в водородной плазме с предварительным отжигом на воздухе. Показано, что наименьший коэффициент поглощения имеют образцы, обработанные в водородной плазме, а наибольший исходные образцы ZnO. Установлено, что наибольшую фотолюминесценции интенсивность имеют образцы ZnO, подвергнутые синтезированные термическому отжигу с последующей обработкой в водородной плазме.

Научные 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 влечет пассивацию поверхностных состояний, созданных адсорбированным на межзеренных границах кислородом во время предварительного отжига на воздухе, что способствует увеличению числа свободных электронов, которые ускоряют перенос

заряда и снижают сопротивление образцов ZnO. Чувствительность электрохимического безэнзимного датчика зависит от технологической обработки. Значения чувствительности аскорбиновой кислоты (АК), измеренные в нейтральном электролите PBS, составили 73, 44 и 92мкAм M^{-1} см $^{-2}$ для сенсоров на основе наностержней ZnO исходных, отожженных на воздухе (АТ) и отожженных на воздухе с последующей обработкой плазме водорода В (AT+PT)соответственно. Показано, что термическая обработка с последующей обработкой в плазме водорода массивов наностержней ZnO, синтезированных низкотемпературным гидротермальным методом, 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 запрещенной зоны исходных образцов составила 3.125 эВ, 3.15 эВ для образцов, подвергнутых термическому отжигу, 3.2 эВ для образцов, отожженных 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 последующей обработкой в водородной плазме. 4. Изготовленные электроды ITO/ZnO/GOx/Нафион с упорядоченных наностержней ZnO массивами 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. 5.2 Выводы диссертации являются новыми? Выводы, приведенные в работе, являются полностью 1) полностью новые; новыми. 2) частично новые (новыми являются 25-Показано, что что массивы наностержней 75%); оксида цинка, выращенные низкотемпературным 3) гидротермальным методом, являются основой для не новые (новыми являются менее 25%) создания эффективных, экономичных бесферментных биосенсоров аскорбиновой кислоты со стабильными параметрами. Разработан впервые простой метод увеличения чувствительности сенсора на основе ZnO путем его термической обработки с последующей обработкой в водорода. Получены стабильные плазме эффективные ZnO NW/ITO. электроды демонстрирующие высокую чувствительность 92 $MKAMM^{-1}cM^{-2}$. Обнаружено, что основное различие между спектрами комбинационного рассеяния образцов, гидротермальным синтезированных 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 cm^{-1} , 333 cm^{-1} , 437 cm^{-1} и 1152 см-1. Увеличение интенсивностей данных мод и отсутствие новых пиков после термической и Нобработок свидетельствует о повышении степени кристалличности образцов ZnO после обработок. Определена зависимость сопротивления наноструктурированных образцов ZnO, оказывающая влияние на их электрохимические свойства, от применяемых послеростовых обработок. Технические, Данная научная диссертационная работа представляет 5.3 технологические, экономические или управленческие решения собой комплекс теоретических и экспериментальных исследований, направленных на решение важной являются новыми и обоснованными: технологической проблемы. В работе решаются 1) полностью новые; частично новые (новыми являются 25-2) вопросы разработки низкозатратных методов синтеза 75%); наноструктурированных полупроводниковых не новые (новыми являются менее материалов, перспективных для использования в 3) 25%) 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 исследования. Достоверность результатов обеспечивается использованием современных средств и методик проведения научных исследований, что дает основание считать полученные результаты достаточно обоснованными и достоверными.
6.	Обоснованность основных выводов	Все основные выводы <u>основаны</u> /не основаны на весомых с научной точки зрения доказательствах либо достаточно хорошо обоснованы (для qualitative research и направлений подготовки по искусству и гуманитарным наукам)	Выводы диссертации основаны на тщательном анализе теоретических и экспериментальных данных. Результаты исследования подтверждены с помощью физико-химических и структурных методов анализа. Они соответствуют современным представлениям о теории и технологии наноматериаловедения и нанотехнологий, электроники и биосенсорики. Достоверность выводов не вызывает сомнений.
7.	Основные положения, выносимые на защиту	Необходимо ответить на следующие вопросы по каждому положению в отдельности: 7.1 Доказано ли положение? 1) доказано; 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано	Все четыре научных положения, выносимые на защиту, доказаны результатами экспериментальных исследований. В процессе выполнения работы проводился анализ эффективных методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых материалов, которые перспективны для использования в сенсорной электронике, таких как гидротермальный метод синтеза, метод термического осаждения и метод химического осаждения из раствора.
		7.2 Является ли тривиальным?1) да;2) нет	Элементы травиальности в диссертационной работе отсутствуют. Все закономерности и особенности изученных процессов проанализированы с учетом современных достижений в области наноматериалов и нанотехнологий. Автор не ограничился простым описанием результатов, а глубоко их проанализировал и интерпретировал. Это позволило сделать важные выводы и рекомендации.
		7.3 Является ли новым? 1) да; 2) нет	Результаты диссертационного исследования являются новыми, так как они основаны на оригинальных экспериментах, анализе данных и выводах, которые ранее не были опубликованы или изучены в научной литературе. Полученные в рамках исследования результаты могут быть интерпретированы как новые научные открытия, расширяющие наше понимание

		7.4 Уровень для применения:	свойств наноструктурированных полупроводниковых оксидов и их потенциальных приложений. Таким образом, диссертация вносит оригинальный вклад в научное знание и представляет новые данные, которые могут быть использованы для дальнейших исследований и разработок в области наноматериалов и полупроводниковой физики. Уровень применения каждого положения оценивается
		1) узкий;	как широкий. Полученные результаты
		2) средний;3) широкий	диссертационной работы могут быть применены в таких областях, как электроника, сенсорика,
		3) mnpokim	энергетика и другие.
		7.5 Доказано ли в статье? 1) да; 2) нет	Диссертантом опубликовано 7 научных работ по теме диссертации, в т.ч. 1 публикация, входящая в БД Scopus (Процентиль 78, Квартиль Q1), 3 в журналах Перечня изданий МОН РК, 3 доклада на международных конференциях.
8.	Принцип достоверности.	8.1 Выбор методологии - обоснован или	Наноструктурированные образцы ZnO, полученные в
	Достоверность источников и предоставляемой информации	методология достаточно подробно описана 1) да; 2) нет	результате низкотемпературного гидротермального синтеза, обладают большой удельной поверхностью. 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.
		8.2 Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов научных исследований и методик обработки и интерпретации данных с применением компьютерных технологий: 1) да; 2) нет	В работе использован комплекс современных методов оценивания полученных результатов. В процессе выполнения работы проводился анализ эффективных методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых материалов, перспективных для использования в сенсорной электронике, таких как гидротермальный метод синтеза, метод термического осаждения и метод химического осаждения из

8.3 Теоретические выводы, модели, выявленные взаимосвязи и закономерности доказаны и подтверждены экспериментальным исследованием (для направлений подготовки по педагогическим наукам результаты доказаны на основе педагогического эксперимента): 1) да: 2) нет	раствора. Предложенные в данной диссертационной работе методы синтеза полупроводниковых наноструктур демонстрируют отличную фотолюминесценцию, УФпоглощение и высокую ширину запрещенной зоны. Иными словами, синтезированные наноструктуры оксида цинка способны эффективно поглощать или преломлять свет. Благодаря высоким оптическим свойствам и термической стабильности синтезированные наноструктуры оксида цинка перспективны для создания оптоэлектронных и сенсорных устройств. Все теоретические выводы, модели и закономерности доказаны и подтверждены экспериментальным исследованием. В планируемую научно-техническую разработку входило теоретическое обоснование методов синтеза наноструктурированных полупроводниковых оксидов: низкотемпературный гидротермальный метод, метод химического осаждения, метод термического разложения. Благодаря своим электрохимическим и структурным свойствам полученные наноструктурированные образцы оксида цинка перспективны для использования в качестве
8.4 Важные утверждения подтверждены/частично подтверждены/не подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу	основы приборов сенсорной электроники. Все экспериментальные исследования в диссертации основаны на: - критическом анализе научной литературы; - патентных исследованиях; - тщательном планировании и проведении экспериментов; - статистическом анализе полученных данных. Результаты исследований подтверждены ссылками на достоверные научные источники. Это доказывает достоверность и надежность полученных результатов.
8.5 Использованные источники литературы достаточны/не достаточны для литературного обзора	В работе приведен список литературы из 206 наименований. Приведенные источники достаточны для формирования литературного обзора и критического анализа по теме диссертационной работы.

9.	Принцип практической	9.1 Диссертация имеет теоретическое	Теоретическое значение диссертации заключается в
	ценности	значение:	расширении научного понимания структуры и свойств
		1) <u>да;</u>	наноструктурированных полупроводниковых оксидов.
			Результаты и выводы исследования могут принести
			вклад в развитие теории полупроводников и
			наноматериалов, а также способствовать углублению
			знаний о процессах взаимодействия между структурой
			материала и его электрохимическими свойствами.
			Диссертация может также внести вклад в развитие
			методов синтеза и анализа наноструктурных
			материалов, что имеет большое значение для научного
			сообщества и инженерной практики. Результаты
			исследования могут быть использованы для улучшения
			существующих методик синтеза наноматериалов, а
			также для разработки новых подходов к созданию
			материалов с определенными свойствами.
			Все научные положения диссертанта имеют большое
			теоретическое значение и находят свое подтверждение
			актом внедрения в учебный процесс НАО КарИУ.
		9.2 Диссертация имеет практическое значение	Приведенные в диссертационной работе результаты
		и существует высокая вероятность	имеют высокую практическую значимость. Их можно
		применения полученных результатов на	использовать для создания новых сенсорных
		практике:	биоаналитических электронных устройств. Эти
		1) <u>да;</u>	устройства будут применяться в здравоохранении и
		2) HET	биомедицине для обеспечения безопасности.
			Диссертация вносит вклад в развитие новых
			технологий в области медицины.
		9.3 Предложения для практики являются	Рекомендации для практики являются совершенно
		новыми?	новыми. Предложены новые методы и техники синтеза
		1) полностью новые;	нанооксидов и исследования их электрохимических и
		2) частично новые (новыми являются 25-	структурных свойств, которые могут быть применены
		75%);	в исследованиях в области нанотехнологий и
		3) не новые (новыми являются менее 25%)	электрохимии. Полученные результаты найдут
			широкое применение на практике в таких областях как
			электроника, сенсорика, энергетика и другие.
10.	Качество написания и	Качество академического письма:	Качество академического письма высокое.
	оформления	1) высокое;	Диссертационная работа написана лаконично, высоким
		2) среднее;	профессиональным научно-техническим стилем.
		3) ниже среднего;	Формулировки основных положений и выводов четкие.

4) низкое.	Все разделы диссертационной работы логически взаимосвязаны и направлены на решение поставленных задач. Имеются замечания редакционного характера, которые не умаляют качество работы, к примеру есть повторение информации и ссылок на литературу на странице 9 и 13 касательно свойств оксида цинка. В связи с тем, что диссертационная работа выполнена на русском языке, пояснения рисуночных надписей желательно было бы интерпретировать не на английском языке, а на языке защиты диссертационной работы. Также в разделе 1.1 не указаны ссылки в подрисуночных надписях. Однако указанные недостатки не имеют принципиального характера и не

В целом, диссертационная работа Толубаевой Д.Б. на тему: «Электрохимические и структурные свойства наноструктурированных полупроводниковых оксидов», выполнена в полном объеме и соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание степени доктора философии (PhD), а ее автор Толубаева Диана Бахытовна заслуживает присуждения степени доктора философии (PhD) по специальности 8D07101 – «Нанотехнологии в инженерии».

Кандидат химических наук, главный научный сотрудник РГП на ПХВ «Институт проблем горения»

Лесбаев Б.Т.

Институт проблем горения
Подпись как и г.и.е.

Ученый секретарь

Лемпи асте И.И.