

**АННОТАЦИЯ**  
диссертационной работы  
**«ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВАХ»**,  
представленной на соискание степени  
доктора философии (PhD) по специальности  
«8D07103 - Материаловедение и инженерия»  
**ПАЛТУШЕВОЙ ЖАНИИ УРАЗГАЛИЕВНЫ**

**Целью диссертационной работы** является синтез наноструктурированных полупроводниковых материалов, используемых в качестве основы эффективных высокочувствительных сенсорных устройств, определение их чувствительности и предела обнаружения по отношению к выбранным анализам.

**Задачи исследования и их место в выполнении научно-исследовательской работы**

1. Изучить физико-химические свойства полупроводниковых наноструктур (ZnO и ZnO/GO) и методы их синтеза, для создания высокоэффективных сенсоров. Решение данной задачи отражено в Главе 1. Описаны физико-химические свойства оксидных полупроводников и композитов на их основе, основные способы синтеза наноструктур ZnO и ZnO/GO.

2. Исследовать принципы работы биосенсоров и роль наноматериалов в повышении их чувствительности и селективности. Решение данной задачи отображено в Главе 2. В данной главе описаны способы применения полупроводниковых наноматериалов и композитов на их основе в сенсорных устройствах, классификация и принцип работы биосенсоров.

3. Разработать оптоволоконный биосенсор на основе ZnO для обнаружения гликопротеина CD44 с высокочувствительным откликом, провести его калибровку и выполнить анализ характеристик. Решение данной задачи отображено в Главе 3. Произведена калибровка и подготовка оптоволоконного сенсора. Осуществлен подбор подходящих компонентов для активации и функционализации поверхности оптоволоконного сенсора с тонким слоем оксида цинка. Приведены результаты детекции и обработки полученных сигналов оптоволоконного сенсора с шаровым резонатором.

4. Разработать электрохимический биосенсор на основе ZnO/GO для детекции аскорбиновой кислоты с оптимизацией чувствительности и рабочих параметров. Решение данной задачи отражено в Главе 4. В данной главе подобраны оптимальные условия и параметры для синтеза ZnO/GO и приведены результаты исследования электрохимического сенсора для определения аскорбиновой кислоты с помощью наноструктур ZnO, ZnO-GO, нанесенных на стеклоуглеродный электрод (GCE).

**Методы исследования**

В диссертационной работе использовались методы критического анализа патентных исследований и литературных источников для изучения состояния области и перспектив развития биосенсоров на основе наноструктурированных полупроводниковых материалов, а также методы планирования и проведения экспериментальных работ, включая синтез, изготовление сенсоров и их функционализацию, с применением современных аналитических инструментов, таких как оптический рефлектометр, сканирующий электронный микроскоп с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, трансмиссионный

электронный микроскоп, инфракрасный абсорбционный спектрофотометр с Фурье-преобразованием, рентгеновский дифрактометр, электронный растровый микроскоп, спектрометр и одноканальный потенциостат-гальваностат.

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

1. Представлен первый волоконно-оптический биосенсор со сферическим наконечником, покрытым тонким слоем оксида цинка (ZnO) толщиной 100 нм, нанесенным недорогим золь-гель методом, для измерения белка CD44 в диапазоне от 100 аМ до 100 нМ. Данный сенсор прост в изготовлении, имеет хороший отклик на изменение белка с пределом обнаружения 0.8 фМ и высокую чувствительность к изменению показателя преломления окружающей среды.

2. Продемонстрирована возможность регенерации взаимодействия между основным анализом (белок CD44) и лигандом, которая позволяет дважды использовать функционализированную поверхность датчика для проведения повторных измерений. Чувствительность полученного сенсора была протестирована по отношению к концентрации контрольного белка ПСА, а также без антител - CD44. Данные характеристики биодатчика представляют собой новый многообещающий способ обнаружения важного биомаркера CD44 в раковой диагностике.

3. Методом химического осаждения из раствора с последующей термической обработкой на воздухе при температуре 375°C был получен модифицированный ZnO-GO/GCE электрод с высокой чувствительностью 0.386мАМ<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup> к аскорбиновой кислоте, предел обнаружения соответствовал 7.3нМ, перспективный для использования в качестве основы биосенсора для определения уровня витамина С в крови, в пищевых продуктах и лекарствах.

4. Термическая обработка композита ZnO-GO на воздухе при температуре 375°C позволяет увеличить чувствительность ZnO-GO/GCE электрода, а также контролировать люминесцентные и структурные свойства ZnO-GO образцов, что делает данные материалы перспективными для применения в производстве белых светоизлучающих диодов, устройств отображения, биологической маркировки и других оптических устройств наноэлектроники.

### **Описание основных результатов исследования**

Во время проведения научного исследования были получены следующие научные результаты:

1. Литературный обзор показал недостаточную степень изученности наноструктурированных полупроводниковых материалов как основы сенсорных устройств, что подчеркивает необходимость дальнейших исследований с целью повышения чувствительности, селективности и стабильности сенсоров для детекции таких анализитов, как CD44 и аскорбиновая кислота

2. Разработан первый волоконно-оптический биосенсор со сферическим наконечником, покрытым тонким слоем оксида цинка (ZnO) толщиной 100 нм, нанесенным с использованием недорогого золь-гель метода, для измерения белка CD44 в диапазоне от 100 аМ до 100 нМ. Преимущества этого биосенсора включают простоту изготовления на стандартных и дешевых телекоммуникационных волокнах за один шаг и простоту нанесения тонкого слоя ZnO методом золя-геля без использования дорогостоящего оборудования.

3. Полученный оптоволоконный шаровой резонатор показал хороший отклик на изменение гликопротеина CD44 с пределом обнаружения 0.8 фМ и высокую чувствительность к изменениям показателя преломления окружающей среды и превосходную воспроизводимость, продемонстрированную на трех датчиках, что

делает его перспективным в качестве биосенсорной платформы после функционализации.

4. Продемонстрирована возможность достижения регенерации сенсора без повреждения функционализированной поверхности. Чувствительность полученного сенсора была проверена по отношению к концентрации контрольного белка, а также без антител — CD44. Эти характеристики биосенсора представляют собой многообещающий новый способ обнаружения важного биомаркера CD44 в диагностике рака.

5. Синтезированы наноструктурированные образцы ZnO и композиты ZnO-GO простым недорогим методом химического осаждения из раствора. Изучены морфология, а также электрохимические и структурные характеристики синтезированных образцов ZnO и ZnO-GO. Результаты исследования синтезированных образцов с помощью СЭМ показали, что синтезированные образцы растут как двумерные тонкие пластины длиной и высотой порядка нескольких сот нанометров и толщиной порядка нескольких десятков нанометров.

6. Показано, что термическая обработка синтезированных наночастиц ZnO-GO на воздухе при 375 °C способна влиять на различные виды оптической рекомбинации. Замечено, что интенсивность УФ-полосы уменьшилась после термической обработки, что может быть связано с частичной диссоциацией экситона, связанного с донором. Предложенный метод синтеза наночастиц ZnO-GO и ZnO с последующей термической обработкой позволяет управлять их люминесцентными и структурными свойствами, что делает данные материалы перспективными для применения в производстве белых светодиодов, устройств отображения информации, биологической маркировки и других оптических устройств наноэлектроники.

7. Метод циклической вольтамперометрии использован для оценки электрохимических свойств электродов ZnO/GCE и ZnO-GO/GCE при детекции аскорбиновой кислоты. Показано, что термическая обработка ZnO-GO на воздухе при температуре 375°C позволяет увеличить чувствительность ZnO-GO/GCE электрода, что можно объяснить как уменьшением дефектов в образце, так и увеличением межплоскостного расстояния оксида графена после отжига, влекущего увеличение удельной поверхности образцов. Сконструированный электрохимический сенсор на основе ZnO-GO/GCE показал высокую чувствительность  $0.386 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  и предел обнаружения 7.3 нМ, что делает его эффективным инструментом для количественного анализа и контроля содержания витамина С в различных образцах, включая фармацевтические препараты и пищевые продукты.

#### **Обоснование новизны и важности полученных результатов**

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

#### **Новизна работы**

1. Разработан первый оптоволоконный датчик на основе шарового резонатора, равномерно покрытого тонким слоем оксида цинка (ZnO) толщиной ~100 нм экологичным золь-гель методом «dip-coating», для обнаружения интегрального клеточного гликопротеина CD44, экспрессируемого при многих видах рака, являющегося рецептором адгезии, регулирующей процесс метастазирования на клеточной поверхности.

2. Впервые была проведена регенерация взаимодействия основного аналита (белка CD44) с лигандом, что позволило дважды использовать функционализированную поверхность сенсора для измерений

3. Выявлено влияние термической обработки нанокомпозитов ZnO-GO при 375 °C на воздухе на их оптические свойства: уменьшается интенсивность УФ-полосы, что обусловлено частичной диссоциацией экситона, связанного с донором. Показано, что управление температурными режимами обработки позволяет целенаправленно модифицировать фотолюминесцентные характеристики материала, что делает его перспективным для применения в составе сенсорных и оптоэлектронных систем.

### **Практическая значимость работы**

Образцы, полученные в процессе низкотемпературного синтеза, обладают повышенной удельной поверхностью благодаря своему наноструктурированному состоянию. Эти материалы, благодаря своим уникальным электрохимическим и структурным свойствам, представляют собой перспективную основу для разработки сенсоров, включая устройства для детекции биомаркеров, таких как CD44, и аскорбиновой кислоты. Важным достижением работы является демонстрация повторяемости результатов на трех сенсорах, что подтверждает стабильность их характеристик в реальных условиях эксплуатации. В диссертационном исследовании с использованием современных методов анализа были проведены эксперименты, максимально приближенные к реальным производственным условиям, что гарантирует достоверность и надежность полученных результатов.

### **Соответствие направлениям развития науки или государственным программам**

Получение и исследование свойств наноструктурированных полупроводниковых материалов для применения в сенсорных устройствах для детекции биомаркеров, таких как CD44, и аскорбиновой кислоты соответствует современным направлениям развития науки и государственным программам Республики Казахстан (КЗ), направленным на поддержку инновационных технологий в области медицины, экологии и информационных технологий. Важным элементом государственной программы «Цифровая Казахстан» является внедрение высоких технологий в медицинские и диагностические устройства, что способствует улучшению качества диагностики и лечения.

### **Вклад докторанта в подготовку каждой публикации**

Личное участие докторанта в получении научных результатов заключается в разработке плана и проведении экспериментов, выполнении теоретических и экспериментальных исследований, а также в обсуждении и обобщении полученных данных.

По теме диссертационной работы опубликовано 19 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 Квантиль (Web of Science) – Q1, Перцентиль SCOPUS-89%, 4 (четыре) статьи в отечественных изданиях в области физики, наноматериалов и нанотехнологий, рекомендованных КОКСОН МОН РК, 14 (четырнадцать) работы в сборниках Международных конференций и получен 1 (один) патент на изобретение.

По теме диссертационной работы опубликовано 19 печатных работ, из них 1 статья в международном рецензируемом научном журнале, входящем в БД Scopus и Web of Science:

1. **Paltusheva Zh.U.**, Ashikbayeva Zh., Tosi D., Gritsenko L.V. Highly Sensitive Zinc Oxide Fiber-Optic Biosensor for the Detection of CD44 protein// Biosensors. – 2022. - V.12. - Issue11. - P.1015. (Q1, процентиль 89%)

4 статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК:

2. **Paltusheva Zh.U.**, Alpysbaiuly N., Kedruk Y.Y., Zhaidary A.D., Aitzhanov M.B., Gritsenko L.V., Abdullin Kh.A. Photocatalytic activity of zinc oxide – graphene oxide composites// Bulletin of the university of Karaganda-physics. - 2022. - V.2. -P.102-110. **Web of science**.

3. Gritsenko L.V., Kedruk Y.Y, **Paltusheva Zh.U.**, Syritski V. Structural properties of ZnO nanopowders synthesized by thermal decomposition// [Physical sciences and technology](#). - 2023. - V. 10. - P.3-4. **Scopus**.

4. **Paltusheva Zh.U.**, Gritsenko L.V., Kedruk Y.Y., Abdullin Kh. A., Aitzhanov M.B., Kalkozova Zh.K. [Электрохимический сенсор аскорбиновой кислоты на основе наноструктур оксида цинка](#)// Recent Contributions to Physics - 2023. - V.86.-№3. - P.49-56. **Web of science**.

5. **Paltusheva Zh.U.**, Kedruk Y.Y., Gritsenko L.V., Tulegenova, Syritski V., Abdullin Kh.A. The influence of synthesis parameters and thermal treatment on the optical and structural properties of zinc oxide-based nanomaterials// Physical Sciences and Technology. – 2024. – V.11, №1-2. – P. 49-57. **Scopus**.

14 трудов международных научно- практических конференций:

6. Кедрок Е.Ю., Айтжанов М.Б., **Палтушева Ж.У.**, Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А. Влияние термической обработки на фотокаталитические свойства наностержней оксида цинка //Труды Сатпаевских чтений. – Алматы, 2021. - С. 1094–1097.

7. **Палтушева Ж.У.**, Гриценко Л.В. Применение наноструктурированного оксида цинка в биосенсорных устройствах// Труды Сатпаевских чтений. – Алматы, 2021. - С. 1101–1105.

8. Кедрок Е.Ю., **Палтушева Ж.У.**, Гриценко Л.В., Абдуллин Х.А. Разложение органических соединений под действием фотокаталитически активного ZnO//Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник тезисов Международной конференции. – Санкт-Петербург, 2021 г. - С. 130–131.

9. Гриценко Л. В., **Палтушева Ж.У.**, Кедрок Е.Ю., Абдуллин Х.А. Исследование фотокаталитической активности наноструктурированного оксида цинка// Физика.СПб: тезисы докладов международной конференции. – Санкт-Петербург, 2021 г. - С. 120–121.

10. **Палтушева Ж.У.**, Кедрок Е.Ю., Жайдары А.Д., Гриценко Л. В. Структурные свойства композитов ZnO-GO// Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемі», Алматы. – 2023. – С. 88.

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

12. **Палтушева Ж.У.**, Гриценко Л. В., V. Syritski. Волоконно-оптический биосенсор на основе оксида цинка// Сборник докладов «65-й Всероссийской научной конференции МФТИ». – Москва, 2023 г. - С.74-76.

13. Кедрок Е.Ю., **Палтушева Ж.У.**, Гриценко Л. В., Абдуллин Х.А. Влияние концентрации сульфата меди в растворе роста на морфологию композитов ZnO–CuO // Сборник докладов «65-й Всероссийской научной конференции МФТИ». – Москва, 2023 г. - С.70-72.

14. **Paltusheva Zh.U.**, Gritsenko L.V. Electrochemical sensor based on zinc oxide-graphene oxide composites // Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемі», Алматы. – 2024. – С. 114.

15. **Палтушева Ж.У.**, Гриценко Л. В., Syritski V. Структурные свойства оксида цинка, синтезированного золь-гель методом// ICHEPMS: Сборник тезисов II Международной конференции по физике высоких энергий, материаловедению и нанотехнологиям. - Алматы, 2024г. - С.67-68.

16. **Палтушева Ж.У.**, Гриценко Л.В., Syritski V. Физико-химические свойства оксида цинка для сенсорных приложений// Труды международной научно-практической конференции: Ресурсосберегающие технологии в минерально-индустриальном мегакомплексе в условиях устойчивого развития экономики. - Алматы, 2024. - С. 416–418.

17. **Палтушева Ж.У.**, Гриценко Л. В. Сенсор на основе оксида цинка// Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемі». – Алматы, 2024. - С.106.

18. Л. В. Гриценко, **Ж.У. Палтушева** Электрохимические свойства наноструктур ZnO/GO // Сборник докладов Международной конференции «Наноглерод и Алмаз» (НиА'2024), Россия, Санкт-Петербург, 1 – 5 июля 2024г. – С. 221.

19. Гриценко Л.В., Толубаева Д.Б., **Палтушева Ж.У.**, Калкозова Ж.К. Структурные свойства наноструктурированных слоев оксида цинка, Материалы Международной конференции "Физика.СПб", Россия, Санкт-Петербург, 21–25 октября 2024 г., С. 121-122.

Патент на изобретение:

Получен патент на изобретение Абдуллин Х.А., Гриценко Л.В., Кедрок Е.Ю., **Палтушева Ж.У.** «Способ получения фотокаталитически активных порошков оксида цинка» №35707, выд. 10.06.2022, заявка № 2021/0249.