

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Заступник директора з наукової роботи Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України

Олександр СОРОКІН

« 16 »  2023 р.

ВИТЯГ

з протоколу № 2 спільного засідання відділу наноструктурних матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна та Проблемної ради ІСМА «Фундаментальні процеси в люмінесцентних і сцинтиляційних матеріалах» від «11» жовтня 2023 року

ПРИСУТНІ: головуєчий на засіданні – завідувач відділу наноструктурних матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Єфімова Світлана Леонідівна; доктор фізико-математичних наук Сорокін Олександр Васильович; доктор фізико-математичних наук, професор Лисецький Лонгін Миколайович; доктор фізико-математичних наук Семінько Владислав Вікторович; доктор фізико-математичних наук Вашенко Ольга Валеріївна; науковий керівник, доктор фізико-математичних наук, професор Сліпченко Микола Іванович; доктор фізико-математичних наук Тарасенко Олег Анатолійович; доктор технічних наук Беспалова Ірина Ігорівна; кандидат фізико-математичних наук Максимчук Павло Олегович; кандидат фізико-математичних наук Ропаківа Ірина Юріївна; кандидат фізико-математичних наук Вягін Олег Геннадійович; кандидат фізико-математичних наук Губенко Катерина Олександрівна; кандидат фізико-математичних наук Самойлов Олександр Миколайович; кандидат фізико-математичних наук Гранкіна Ірина Ігорівна; кандидат хімічних наук Григорова Ганна Володимирівна; кандидат хімічних наук Боровий Ігор Анатолійович; кандидат хімічних наук Ключков Володимир Кирилович; кандидат технічних наук Герасимов Ярослав Віталійович; кандидат технічних наук Тупіцина Ірина Аркадіївна; Асланов Андрій Валерійович; Пазюра Юлія Іванівна; Хромюк Іларіон Федорович.

Серед присутніх 7 докторів фізико-математичних наук і 6 кандидатів фізико-математичних наук – фахівці зі спеціальності, з якої виконувалась дисертація.

СЛУХАЛИ:

1. Результати дисертаційної роботи аспіранта здобувача **ВАСИЛЬКОВСЬКОГО** Володимира Сергійовича на тему: «Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних

аналітичних систем», поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Науковий керівник – провідний науковий співробітник Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор СЛІПЧЕНКО Микола Іванович.

Тема дисертації затверджена на засіданні Вченої ради Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України (протокол № 7 від 06.06.2019 р.). Уточнену редакцію теми дисертаційного дослідження затверджено на засіданні Вченої ради Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України (протокол № 8 від 26.09.2023 року).

2. Виступ здобувача.

3. Запитання до аспіранта по темі дисертації ставили: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Єфімова Світлана Леонідівна; доктор фізико-математичних наук Семінько Владислав Вікторович; доктор фізико-математичних наук Сорокін Олександр Васильович; доктор фізико-математичних наук, професор Лисецький Лонгін Миколайович; кандидат технічних наук Герасимов Ярослав Віталійович; кандидат технічних наук Тупіцина Ірина Аркадіївна;

4. Виступ наукового керівника.

5. В обговоренні дисертаційної роботи взяли участь: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Єфімова Світлана Леонідівна; доктор фізико-математичних наук Сорокін Олександр Васильович.

УХВАЛИЛИ:

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації ВАСИЛЬКОВСЬКОГО Володимира Сергійовича на тему: «Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем», поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Електрохімічні методи досліджень відіграють важливу роль та мають значні перспективи в аналітичних дослідженнях завдяки таким властивим їм перевагам, як чутливість, простота використання, універсальність та швидкість. Електрохімічні аналітичні системи потребують не лише покращення вищезазначених параметрів, а й підвищення точності, стабільності, відтворюваності результатів вимірювань, реакційної здатності електродів, а також розширення переліку речовин, які можливо детектувати,

тощо. Формування та дослідження нових матеріалів з покращеними властивостями, для модифікації електродів електрохімічних аналітичних систем, можуть забезпечити розширення переліку речовин, що можуть бути детектовані, та підвищити інтенсивність електрохемілюмінесцентної реакції поблизу поверхні робочого електроду. Застосування наноструктур для модифікації робочих електродів є також перспективним способом вирішення проблеми нестабільності люмінофорів у рідинах під час циклічної вольтамперометрії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Роботу було проведено в рамках наступних наукових проєктів:

- Національний фонд досліджень України – «Новітні (електро-)хемілюмінесцентні (біо)сенсорні платформи з лазер-індукованими функціональними мікро- та наноструктурами» (жовтень 2020 – грудень 2022) (№ 2020.02/0390);
- Федеральне міністерство освіти та наукових досліджень Німеччини (BMBWF) – «Створення Українсько-Німецьких центрів передового досвіду в Україні»: «Advanced nanoparticles for applications in optoelectronics, scintillator detectors and electroanalytical chemistry, NanoScint» (листопад 2021 - квітень 2023) (№ 01DK21007)
- Грант Німецької служби академічних обмінів (DAAD) – «Короткостроковий науковий грант» (червень 2022 – лютий 2023) (№ 57552337)

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу нанокристалів CsPbBr₃ зі структурою перовскіту і лазер-індукованих періодичних поверхневих мікро- та наноструктур на електрохімічні та електрохемілюмінесцентні властивості електродів електрохімічних аналітичних систем та встановлення механізмів формування методом імпульсної лазерної абляції багатокомпонентних нанокристалів як потенційних модифікаторів електродів.

Завдання дослідження:

1. Провести синтез НК перовскітів CsPbBr₃ за допомогою технології ligand-assisted reprecipitation (укр. пересадження за допомогою лігандів, LARP) та характеризацію отриманих НК CsPbBr₃. Встановити вплив УФ-опромінення на структуру та оптичні властивості НК CsPbBr₃.
2. Стабілізувати НК CsPbBr₃ за допомогою полімерів. За допомогою функціональних тонких плівок з НК CsPbBr₃ провести модифікацію робочих електродів для електрохімічних аналітичних систем. Дослідити стабільність, електрохімічні та ЕХЛ властивості робочих електродів модифікованих функціональними плівками з НК CsPbBr₃.

3. Встановити механізми формування багатокомпонентних нанокристалів методом імпульсної лазерної абляції з використанням матеріалів з кристалічною структурою гранату ($Gd_3Al_{2.4}Ga_{2.6}O_{12}:Ce^{3+}$, $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, $Y_3Al_{1.25}Ga_{3.75}O_{12}:Ce^{3+}$). Визначити вплив теплопровідності розчинників та кристалів на параметри отриманих нанокристалів.
4. Встановити оптимальні умови формування НК перовскітів методом імпульсної лазерної абляції та провести лазерний синтез НК $CeAlO_3$ у рідинах. Дослідити структурні, елементні та оптичні характеристики НК $CeAlO_3$ та порівняти з характеристиками монокристалу $CeAlO_3$.
5. Дослідити морфологію поверхні робочих електродів із скловуглецю модифікованих за допомогою ЛППС. Дослідити електрохімічні властивості та визначити особливості протікання гомогенних та гетерогенних ЕХЛ реакцій на електродах зі скловуглецю та неіржавної сталі з і без ЛППС модифікацій.

Об'єкт дослідження.

Процеси гомогенної та гетерогенної електрогенерованої хемілюмінесценції на електродах зі скловуглецю та неіржавної сталі, модифікованих функціональними плівками з люмінесцентними НК $CsPbBr_3$ зі структурою перовскіту та лазер-індукованими поверхневими періодичними структурами. Механізми лазерного синтезу багатокомпонентних НК, як потенційних модифікаторів робочих електродів для електрохімічних аналітичних систем.

Предмет дослідження.

Вплив наноструктур на електрохімічні та ЕХЛ властивості робочих електродів електрохімічних аналітичних систем. Вплив параметрів лазерного синтезу на властивості отриманих наноструктур.

Методи дослідження.

Формування наноструктур:

Метод синтезу НК перовскітів за допомогою технології LARP; Метод формування ЛППС модифікацій за допомогою фемтосекундних та наносекундних лазерних імпульсів; Формування НК методом імпульсної лазерної абляції в рідинах.

Методи формування функціональних плівок:

Методи spin-coating та drop-casting.

Методи характеристики наноструктур:

Циклічна вольтамперометрія (ЦВАМ), метод електрогенерованої хемілюмінесценції (ЕХЛ), просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ); скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є; спектроскопія УФ-Вид поглинання та люмінесценції; вимірювання часу загасання люмінесценції, рентгеноструктурний аналіз (РСА); рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС); атомно-силова мікроскопія (АСМ).

Наукова новизна дослідження: базується на таких основних положеннях:

1. Вперше зафіксовано процес «активації» НК CsPbBr_3 , з використанням короткотривалого УФ-випромінювання шляхом часткової десорбції олеїнової кислоти з поверхні нанокристалів, що привело до кращого доступу молекул співреагенту до поверхні нанокристалів під час електрохімічної реакції.
2. Встановлено вплив довготривалого УФ-опромінення на стабільність НК CsPbBr_3 , яке призводить до руйнування кристалічної структури, зниження інтенсивності люмінесценції та зміщення максимумів поглинання та люмінесценції в залежності від часу опромінення.
3. Встановлено механізми формування багатокомпонентних НК, як потенційних модифікаторів електродів, за допомогою методу імпульсної лазерної абляції, а саме механізми первинної та вторинної взаємодії лазерного променя з цільовим матеріалом та з уже сформованими наночастинками відповідно.
4. Встановлено залежність середнього розміру нанокристалів від температури плавлення цільового матеріалу. Встановлено, що лазерна абляція матеріалу відбувається більш ефективно у хлороформі ніж у водному розчині.
5. Вперше синтезовано НК CeAlO_3 зі структурою перовскіту за допомогою методу імпульсної лазерної абляції та встановлено скорочення часу згасання люмінесценції у порівнянні з об'ємним матеріалом у 4 рази з 16 нс до 4 нс.
6. Встановлено, що ЛППС модифікації збільшують ємнісний струм електродів зі скловуглецю та неіржавної сталі через збільшення робочої поверхні електродів.
7. Встановлено, що ЛППС модифікація електродів з неіржавної сталі запобігає негативному впливу металевої поверхні на люмінофори, що призводило до гасіння люмінесценції через затухання коливань диполів.

Теоретичне значення. Дисертаційна робота містить нові наукові положення, які є науково обґрунтованими експериментальними результатами проведених досліджень. Фундаментальні результати опубліковані мають важливе значення для напрямку електрохімії та синтезу наноматеріалів та підтверджуються публікаціями, тільки за останній рік, у трьох різних рейтингових європейських наукових виданнях (Q2) та актом впровадження.

Практичне значення.

1. Нанокристали CsPbBr_3 , отримані методом LARP, мають перспективу використання в якості модифікаторів робочих електродів електрохемілюмінесцентних аналітичних систем для аналізу зразків у водних розчинах.
2. Метод імпульсної лазерної абляції розкриває нові можливості для формування багатокомпонентних нанокристалів, в тому числі і зі структурою

перовскіту, які мають перспективу застосування в якості модифікаторів робочих електродів електрохімічних аналітичних систем.

3. Модифікація поверхонь електродів з неіржавної сталі лазер-індукованими періодичними поверхневими структурами дає можливість заміни дорогих золота та скловуглецю неіржавною сталлю в якості матеріалу для виготовлення електродів для електрохемілюмінесцентних аналітичних систем.

Особистий внесок здобувача.

Результати, що складають основний зміст дисертації, отримано особисто, а саме:

1. Створено декілька лінійок робочих електродів із неіржавної сталі та скловуглецю.
2. Проведено характеризацію нанокристалів CsPbBr_3 за допомогою наступних методів: ПЕМ, спектроскопія УФ-Вид поглинання та люмінесценції.
3. Проведено стабілізацію нанокристалів CsPbBr_3 за допомогою полімерів ПММА та полівінілбутираль (ПВБ).
4. Проведено модифікацію робочих електродів за допомогою тонких полімерних плівок, які містять нанокристали CsPbBr_3 , за допомогою методів spin-coating та drop-casting.
5. Проведено електрохімічні та ЕХЛ дослідження зі співреагентом з використанням робочих електродів модифікованих функціональними тонкими плівками з нанокристалів CsPbBr_3 .
6. Проведено формування нанокристалів CeAlO_3 , $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.4}\text{Ga}_{2.6}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_{1.25}\text{Ga}_{3.75}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ методом імпульсної лазерної абляції в рідинах, а саме у хлороформі, толуолі та водному розчині цитрату натрію.
7. Проведено характеризацію лазер-синтезованих нанокристалів за допомогою наступних методів: ПЕМ, Фур'є-інфрачервона спектроскопія, спектроскопія УФ-Вид поглинання та люмінесценції. Проведено аналіз даних РСА та РФС вимірювань.
8. Проведено характеризацію лазер-індукованих періодичних поверхневих структур за допомогою АСМ.
9. Проведено електрохімічні та ЕХЛ дослідження з використанням робочих електродів модифікованих ЛППС.

Апробація результатів дослідження.

Основні результати роботи були обговорені та представлені в доповідях на міжнародних наукових конференціях: 9-а Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (Одеса, Україна); 9-а Міжнародна науково-практична конференція "Nanotechnologies and Nanomaterials" (Львів, Україна); XI Міжнародна наукова конференція «Функціональна база наноелектроніки» (Одеса, Україна); Щорічна

конференція «NanoDay» Лабораторії нано- та квантової інженерії (Ганновер, Німеччина); IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (Братислава, Словаччина); Міжнародна школа-семинар для молодих науковців "Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань" (Харків, Україна).

Публікації. За результатами дослідження 6 наукових праць: 3 статті у виданнях, проіндексованих в базі даних Scopus та Web of Science Core Collection; 1 стаття, яка опублікована у науковому фаховому виданні України категорії «Б»; 1 оглядова стаття у виданні, проіндексованому в базі даних Scopus та Web of Science Core Collection; 1 оглядова стаття, яка опублікована у науковому фаховому виданні України проіндексованому в базі даних Scopus;

Список опублікованих праць за темою дисертації

*Статті у наукових фахових виданнях України:
(які входять до переліку МОН України)*

1. В. Васильковський, Ю. Жолудов, Д. Сніжко, Я. Гніліцький, М. Сліпченко, К. Музика, «Скловуглецеві електроди з лазер-індукованими періодичними поверхневими структурами для електрохемілюмінесцентного аналізу», Сенсорна електроніка і мікросистемні технології, т. 20, №3, с. 51-58, 2023 doi: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288159>
2. V.S. Vasytkovskyi, M.I. Slipchenko, O.V. Slipchenko, K.M. Muzyka, Yu.T. Zholudov, "Laser-induced nanoparticles in electroanalysis: Review", Functional Materials, vol. 28, no. 2, Jun. 2021, doi: <https://doi.org/10.15407/fm28.02.210>

Статті в іноземних виданнях:

(статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus (крім видань держави, визнаної Верховною Радою України державною-агресором))

1. V. Vasytkovskyi, T. Skrypnyk, Y. Zholudov, I. Bespalova, A. Sorokin, D. Snizhko, O. Slipchenko, B. Chichkov, M. Slipchenko, "Electrochemiluminescence and stability of cesium lead halide perovskite nanocrystals", Journal of Luminescence, Volume 261, 119932, ISSN 0022-2313, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119932>
2. V. Vasytkovskyi, I. Bespalova, A. Evlyukhin, Y. Zholudov, I. Gerasymov, D. Kurtsev, D. Kofanov, O. Slipchenko, M. Slipchenko, and B. Chichkov, "Laser synthesis of cerium-doped garnet nanoparticles", Nanomaterials 13(15):2161, 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/nano13152161>
3. V. Vasytkovskyi, I. Bespalova, O. Gryshkov, M. Slipchenko, S. Tkachenko, P. Arhipov, I. Gerasymov, Y. Zholudov, Z. Zhao, A. Feldhoff, A. Sorokin, O. Slipchenko, B. Grynyov and B. Chichkov, "Laser generation of CeAlO₃ nanocrystals with perovskite structure", Applied Physics A, 129.10, p. 714., 2023, doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06977-4>

4. V. Vasylykovskiy, I. Bespalova, M. Slipchenko, O. Slipchenko, Y. Zholudov, and B. Chichkov, "Review: Electrochemiluminescence of Perovskite-Related Nanostructures," *Crystals*, vol. 13, no. 3, p. 455, Mar. 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/cryst13030455>

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел із 121 найменувань. Обсяг дисертації – 157 сторінок і включає 66 рисунків, 5 таблиць та 3 додатки.

Характеристика особистості здобувача.

ВАСИЛЬКОВСЬКИЙ Володимир Сергійович перед вступом в аспірантуру отримав фахову університетську підготовку у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна в бакалавраті по напрямку підготовки «Мікро- та наноелектроніка» (з вересня 2013 по травень 2017) та магістратурі по спеціальності «Мікро- та наносистемна техніка» з відзнакою (з вересня 2017 по січень 2019). В період з 01 квітня 2019 по 31 березня 2023 року навчався в аспірантурі Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки. Паралельно, з виконанням навчальної програми в аспірантурі, Васильковський В.С. проводив фундаментальні дослідження згідно обраного напрямку аспірантської підготовки. У період навчання в аспірантурі, працював на посадах інженера та провідного інженера у відділі вирощування монокристалів та відділі скінтіляційної радіометрії ІСМА та має загальний стаж роботи понад 6 років. У період навчання в аспірантурі ним було успішно продовжено освоєння методів електрохімічного та електрохемілюмінесцентного аналізу рідин. У цей же час було освоєно та успішно застосовано хімічні методи формування наноматеріалів, а також фізичні підходи формування наноструктур методами імпульсної лазерної абляції та фрагментації. В ході реалізації проєкту Національного фонду досліджень України, він провів цикл важливих робіт щодо вивчення модифікації робочих електродів електрохемілюмінесцентних аналітичних систем, які було модифіковано лазер-індукованими періодичними поверхневими структурами. В подальшому, для проведення більш детальних досліджень наноструктур для використання в електрохімічних системах, в рамках двох міжнародних програм та грантів, Васильковський Володимир успішно пройшов навчання та освоїв методи просвічувальної електронної мікроскопії та спектроскопії з перетворенням Фур'є. В період терміну аспірантської підготовки Васильковський В.С. показав себе як професійний дослідник, продемонстрував здатність успішно застосовувати високий рівень фахової університетської підготовки та вивчення спеціальних розділів та дисциплін для глибокого осмислення та успішного проведення як фундаментальних, так і експериментальних напрямків наукової діяльності.

Оцінка мови та стилю дисертації. Дисертація виконана фаховою українською мовою, текстове подання матеріалу відповідає стилю науково-дослідної літератури.

У результаті попередньої експертизи дисертації **ВАСИЛЬКОВСЬКОГО Володимира Сергійовича** і повноти публікації основних результатів дослідження

УХВАЛЕНО:

1. Затвердити висновок про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації **ВАСИЛЬКОВСЬКОГО Володимира Сергійовича** на тему: «Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем».

2. Констатувати, що за актуальністю, ступенем наукової новизни, обґрунтованістю, науковою та практичною цінністю здобутих результатів дисертація **Васильковського В.С.** відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали та вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. № 261, пп. 6, 7, 8 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

3. Рекомендувати дисертацію **Васильковського В.С.** на тему: «Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем» до захисту на здобуття ступеня доктора філософії у разовій спеціалізованій вченій раді за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

4. Рекомендувати вченій раді Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України затвердити такий склад разової спеціалізованої вченої ради:

Голова ради:

Єфімова Світлана Леонідівна, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України.

Рецензенти:

Семінько Владислав Вікторович, доктор фізико-математичних наук, старший дослідник, завідувач лабораторії наноструктурних органічних матеріалів Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України.

Лисецький Лонгін Миколайович, доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник відділу наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України.

Офіційні опоненти:

Лепіх Ярослав Ілліч, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри експериментальної фізики Одеського національного університету імені І.І. Мечнікова, директор Міжвідомчого науково-навчального фізико-технічного центру МОН та НАН України.

Єрмоленко Ірина Юрївна, доктор технічних наук, доцент кафедри фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Результати голосування щодо рекомендації до захисту дисертації Васильковського В.С.:

«За» – 22

«Проти» – немає

«Утримались» – немає

Презентація Васильковського В.С. на 20 стор. додається.

Головуючий на засіданні

завідувач відділу наноструктурних матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна,
член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор

Світлана ЄФІМОВА

Секретар засідання

науковий співробітник
відділу наноструктурних
матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна,
кандидат фізико-математичних наук

Ірина РОПАКОВА