

ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ВАСИЛЬКОВСЬКИЙ ВОЛОДИМИР СЕРГІЙОВИЧ

УДК 543.2, 620.3

ДИСЕРТАЦІЯ

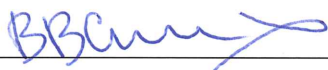
**МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ ТА ВПЛИВУ
НАНОКРИСТАЛІВ ПЕРОВСКІТІВ ТА ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИХ
ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР НА ВЛАСТИВОСТІ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ АНАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ**

(105) - «Прикладна фізика та наноматеріали»

Галузь знань (10) - «Природничі науки»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



В.С. Васильковський

Науковий керівник: Сліпченко Микола Іванович, доктор фізико-математичних наук, професор

Харків - 2023

АНОТАЦІЯ

Васильковський В.С. Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії (кандидата фізико-математичних наук) за спеціальністю 105 - «Прикладна фізика та наноматеріали». – Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, Харків, 2023.

Дисертаційна робота присвячена встановленню механізмів впливу нанокристалів (НК) зі структурою перовскіту та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) на електрохемілюмінесцентні (ЕХЛ) та електрохімічні властивості електродів електрохімічних аналітичних систем. Досліджено механізми формування методом імпульсної лазерної абляції багатокомпонентних НК, які мають потенціал їх застосування в електрохімічних аналітичних системах в якості модифікаторів поверхні робочих електродів.

Електрохімічні методи досліджень відіграють важливу роль та мають значні перспективи в аналітичних дослідженнях завдяки таким властивим їм перевагам, як висока 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.

У класичних електрохемілюмінесцентних аналітичних системах широко використовуються скловуглецеві поліровані електроди у комбінації з плівками які можуть містити обмежений перелік люмінофорів. У свою чергу, відомі люмінофори є стабільними не у всіх ЕХЛ системах через те, що вони можуть деградувати

впродовж багаторазових вимірювань, а також мають обмежений перелік аналітів з якими вони взаємодіють.

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.

Застосування матеріалів зі структурою перовскіту відкриває нові можливості в задачах електроаналітичної хімії. Нанокристали перовскітів знаходять все більш широке застосування у сферах оптоелектроніки, сонячній енергетиці, переробці шкідливих сполук, розщеплення води і мають перспективи використання у електрохімічних аналітичних системах завдяки їх сильній та стійкій люмінесценції. Завдяки особливостям кристалічної структури, НК зі структурою перовскіту мають унікальні оптичні та електрофізичні властивості які можна налаштувати шляхом зміни складу матеріалу. Найчастіше, НК перовскітів синтезують хімічними методами, наприклад, методами hot-injection (укр. гарячої інжекції) та ligand assisted reprecipitation (укр. переосадження за допомогою лігандів, LARP). НК перовскітів які отримані хімічними методами, для електрохімічних досліджень рідин, притаманні недоліки: нестабільність у полярних розчинах, які мають широке застосування для ЕХЛ досліджень біологічних зразків; а також негативний вплив на ЕХЛ вимірювання з боку лігандів, які формують НК, на речовини які приймають участь електрохімічній реакції. Вищезазначені недоліки НК перовскітів можливо усунути використанням наступних підходів: шляхом підвищення реакційної здатності хімічно-синтезованих НК УФ-опроміненням з подальшою їх стабілізацією за допомогою полімерів; шляхом формування НК перовскітів методом імпульсної лазерної абляції.

Для дослідження стабільності та електрохімічних властивостей НК перовскітів було використано неорганічні НК CsPbBr_3 зі структурою перовскіту, синтезовані методом LARP. З метою отримання інформації про стабільність, структурні та оптичні характеристики НК CsPbBr_3 під впливом УФ-опромінення, було використано наступні методи: просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), УФ-Вид спектроскопія, ЦВАМ, ЕХЛ вимірювання. Перед модифікацією робочих електродів, поверхню НК CsPbBr_3 було «активовано» короткотривалим УФ опромінюванням та стабілізовано шляхом їх інкорпорації в полімер поліметілметакрелат (ПММА). Стабілізовані НК CsPbBr_3 в подальшому були застосовані для модифікації полірованих скловуглецевих робочих електродів у вигляді тонких плівок за допомогою методів spin-coating та drop-casting. Встановлено переваги методу spin-coating для формування функціональних плівок з товщиною яка не перешкоджає проходженню ЕХЛ реакції та з рівномірним розподіленням наночастинок по поверхні електроду. Електрохімічні властивості робочих електродів, модифікованих функціональними плівками з НК CsPbBr_3 , було досліджено методами ЦВАМ у фосфатному буферному розчині. Проведені ЕХЛ вимірювання з використанням модифікованих електродів дозволили встановити, що ефект «активації» НК CsPbBr_3 за допомогою короткотривалого УФ випромінювання забезпечує отримання стабільного ЕХЛ сигналу зі співреагентом трипропіламіном, який виступає в якості біологічної речовини яка детектується.

Для отримання стабільних НК зі структурою перовскіту методом імпульсної лазерної абляції, досліджені та сформовані умови синтезу багатокомпонентних кристалічних наноструктур та встановлені характеристики синтезованих НК. Для встановлення механізмів взаємодії лазерного променя з кристалічними матеріалами, за допомогою методу лазерної абляції було сформовано нанокристали зі структурою гранату, яка подібна до структури перовскіту. НК сформовані лазером було охарактеризовано за допомогою наступних методів: ПЕМ, рентгеноструктурний аналіз (РСА), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

(РФС), УФ-Вид спектроскопія, інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є. В процесі взаємодії лазерних імпульсів з поверхнею монокристалів, зафіксовано ознаки абляції та плавлення матеріалу, а також встановлено залежність розміру та форми НК від параметрів кристалів та рідин в яких було проведено синтез. На основі встановлених залежностей та механізмів лазерної абляції багатокомпонентних кристалічних структур, підібрані оптимальні параметри лазерної системи, а також розчинник та вперше методом імпульсної лазерної абляції в рідинах проведено успішний синтез наноструктур CeAlO_3 зі структурою перовскіту. Характеризація отриманих НК встановила збереження кристалічної структури та елементного складу НК CeAlO_3 , а також покращення оптичних характеристик у порівнянні з об'ємним матеріалом.

Для покращення реакційної здатності електродних матеріалів, таких як скловуглець та неіржавна сталь, було використано мікро- та наноструктурування поверхні. У роботі було вперше досліджено електрохімічні та ЕХЛ властивості робочих електродів зі скловуглецю та неіржавної сталі, модифікованих лазер-індукованими поверхневими періодичними структурами за допомогою фемтосекундних та пікосекундних лазерних імпульсів. ЛППС — це самоорганізовані періодичні наноструктури які розташовані у вигляді топографічних борозен, що представляють лінійну поверхневу решітку. Дослідження методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) встановили наявність мікро- та нанорозмірних борозен на поверхні модифікованих електродів. Електрохімічні дослідження встановили збільшення ємнісного струму під час ЦВАМ в залежності від параметрів ЛППС модифікацій та відсутність суттєвого впливу модифікацій на область допустимих електродних потенціалів. ЕХЛ вимірювання зі співреагентом встановили, що ЛППС модифікація електродів частково впливає на форму ЕХЛ сигналу скловуглецевих електродів, та суттєво підвищує реакційну здатність електродів із неіржавної сталі.

Ключові слова: Електрохемілюмінесценція; Електрохімія; Люмінесценція; Електрохімічні сенсори; Наноструктури; Наночастинки; Лазерна абляція; Перовскіти; Лазер-індуковані періодичні поверхневі структури.

SUMMARY

V.S. Vasylykovskyi. Mechanisms of formation and influence of perovskite nanocrystals and laser-induced periodic surface structures on the properties of electrochemical analytical systems. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy (Candidate of Physical and Mathematical Sciences) in specialty 105 "Applied Physics and Nanomaterials". – Institute for scintillation materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2023

The dissertation is devoted to establishing the mechanisms of influence of nanocrystals (NCs) with perovskite structure and laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on electrochemiluminescent (ECL) and electrochemical properties of electrodes of electrochemical analytical systems. The mechanisms of formation of multicomponent NCs by pulsed laser ablation, which have the potential for their use in electrochemical analytical systems as modifiers of the surface of working electrodes, are studied.

Electrochemical research methods play an important role and have significant prospects in analytical research due to their inherent advantages such as sensitivity, ease of use, versatility and speed. Electrochemical analytical systems need not only improvement of the above parameters but also increase of accuracy, stability, reproducibility of measurement results, reactivity of electrodes, as well as expansion of the list of substances that can be detected, etc.

In classic electrochemiluminescent analytical systems, glassy carbon polished electrodes are widely used in combination with films that can contain a limited list of luminophores. In turn, known luminophores are not stable in all ECL systems due to the fact that they can degrade during repeated measurements, and also have a limited list of analytes with which they interact.

The formation and research of new materials with improved properties for modification of electrodes of electrochemical analytical systems can provide an expansion

of the list of substances that can be detected and increase the intensity of the electrochemiluminescence reaction near the surface of the working electrode. The use of nanostructures to modify working electrodes is also a promising way to solve the problem of the instability of luminophores in liquids during cyclic voltammetry.

The use of materials with a perovskite structure opens up new possibilities in the tasks of electroanalytical chemistry. Perovskite nanocrystals are increasingly used in the fields of optoelectronics, solar energy, processing of harmful compounds, water splitting applications and have prospects for use in electrochemical analytical systems due to their strong and stable luminescence. Due to the peculiarities of the crystal structure, NCs with a perovskite structure have unique optical and electrophysical properties that can be adjusted by changing the material composition. Most often, perovskite NCs are synthesized by chemical methods, for example, hot-injection and ligand-assisted reprecipitation (LARP). Perovskite NCs synthesized by chemical methods for electrochemical studies of liquids have inherent disadvantages: instability in polar solutions, which are widely used for ECL studies of biological samples; as well as the influence on the ECL measurement from the ligands that form NCs, on the substances that participate in the electrochemical reactions. The above-mentioned disadvantages of perovskite NCs can be eliminated using the following approaches: by increasing the reactivity of chemically synthesized NCs with UV irradiation followed by their stabilization with the help of polymers; by forming perovskite NCs by pulse laser ablation technique.

To study the stability and electrochemical properties of perovskite NCs, inorganic CsPbBr₃ NCs with a perovskite structure, synthesized by the LARP method, were used. In order to obtain information about the stability, structural and optical characteristics of CsPbBr₃ NCs under the influence of UV irradiation, the following methods were used: transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis spectroscopy, cyclic voltammetry, ECL measurements. Before the modification of the working electrodes, the surface of the CsPbBr₃ NPs was "activated" by short-term UV irradiation and stabilized by their

incorporation into the polymethyl methacrylate (PMMA) polymer. Stabilized CsPbBr₃ NPs were subsequently used to modify polished glassy carbon working electrodes in the form of thin films using spin-coating and drop-casting methods. The advantages of the spin-coating method for the formation of functional films with a thickness that does not prevent the passage of the ECL reaction and with a uniform distribution of nanoparticles on the electrode surface have been established. The electrochemical properties of the working electrodes modified with functional films of CsPbBr₃ NCs were investigated by the CVAM method in a phosphate buffer solution. ECL measurements using modified electrodes made it possible to establish that the effect of "activation" of CsPbBr₃ NCs with the help of short-term UV irradiation provides a stable ECL signal with the co-reagent tripropylamine, which acts as a biological substance that is detected.

In order to obtain stable NCs with a perovskite structure by the method of pulsed laser ablation, the conditions for the synthesis of multicomponent crystalline nanostructures were investigated and formed, and the characteristics of the synthesized NCs were established. NCs formed by the laser were characterized using the following methods: TEM, X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy. To study the mechanisms of interaction of the laser beam with crystalline materials, nanocrystals with a garnet structure, which is similar to a perovskite structure, were formed using the laser ablation method. In the process of interaction of laser pulses with the surface of single crystals, signs of ablation and melting of the material were recorded, and the dependence of the size and shape of NCs on the parameters of the crystals and liquids in which the synthesis was carried out was established. On the basis of established dependencies and mechanisms of laser ablation of multicomponent crystal structures, the optimal parameters of the laser system, as well as the solvent, were selected and, for the first time, a successful synthesis of CeAlO₃ nanostructures with a perovskite structure was carried out by the method of pulsed laser ablation in liquids. The characterization of the obtained NCs established the preservation of the crystalline structure and elemental composition of

CeAlO₃ NCs, as well as the improvement of optical characteristics in comparison with the bulk material.

To improve the chemical reactivity of electrode materials such as glassy carbon and stainless steel, surface micro- and nano-structuring has been used. In this work, the electrochemical and ECL properties of glassy carbon and stainless-steel working electrodes modified with laser-induced periodic surface structures using femtosecond and picosecond laser pulses were investigated for the first time. LIPSS are self-organized periodic nanostructures arranged in the form of topographic grooves representing a linear surface lattice. Atomic force microscopy (AFM) studies established the presence of micro- and nanoscale grooves on the surface of the modified electrodes. Electrochemical studies established an increase in the capacitive current by CVAM depending on the LIPSS parameters of the modifications and the absence of a significant effect of the modifications on the range of permissible electrode potentials. ECL measurements with a co-reactant established that LIPSS modification of electrodes partially affects the shape of the ECL signal of glassy carbon electrodes and significantly increases the reactivity of stainless-steel electrodes.

Keywords: Electrochemiluminescence; Electrochemistry; Luminescence; Electrochemical sensors; Nanostructures; Nanoparticles; Laser ablation; Perovskite nanocrystals; Laser-induced periodic surface structures.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **V. Vasylovskiyi**, T. Skrypnyk, Y. Zholudov, I. Bepalova, 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. Vasylovskiyi**, I. Bepalova, 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. Vasylovskiyi**, I. Bepalova, 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. **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>

Додаткові публікації:

1. **V. Vasylovskiyi**, I. Bepalova, 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>

2. **V.S. Vasylovskiy**, 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>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **V. Vasylovskiy**, I. Bespalova, M. Slipchenko, O. Slipchenko, O. Sorokin, O. Sidletskiy, I. Gerasymov, P. Arhipov, S. Tkachenko, “Pulsed laser ablation synthesis of CeAlO₃ nanocrystals”, *IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties"*, 2023
2. **V. Vasylovskiy**, “Laser generation of multicomponent crystalline nanostructures”, *International workshop for young scientists “Functional materials for technical and biomedical applications”*, p. 23, 2023
3. **V.S. Vasylovskiy**, Y.T. Zholudov, I.I. Bespalova, M.I. Slipchenko, O.V. Sorokin, “Research of Coreactant Electrochemiluminescence of Perovskite (CsPbBr₃) Quantum Dots”, *International Scientific and Technical Conference "Sensor's electronics and microsystem technologies"*, vol. 9, pp. 56 – 57, 2021
4. Y.T. Zholudov, **V.S. Vasylovskiy**, K.M. Muzyka, I.M. Gnilitzkiy, “Electrogenerated chemiluminescence in thin polymer films on smooth and nanostructured electrode surfaces”, *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2021)*, p. 355, 2021
5. B.N. Chichkov, K.M. Muzyka, M.I. Slipchenko, O.V. Slipchenko, **V.S. Vasylovskiy**, Y.T. Zholudov, “Recent research advances of usage of laser-fabricated nanomaterials in electroanalytical techniques”, *XI International Scientific Conference “Functional Basis of Nanoelectronics”*, vol. 10, pp., 6 – 9, 2020

ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АСМ	-	Атомно-силова мікроскопія
ДМФ	-	Диметилформамід
ДФА	-	Дифенілантрацен
ЕХ	-	Електрохімія
ЕХЛ	-	Електрохемілюмінесценція
ІЛАР	-	Імпульсна лазерна абляція в рідинах
ІЛПР	-	Імпульсне лазерне плавлення в рідинах
ІЛФР	-	Імпульсна лазерна фрагментація в рідинах
КТ	-	Квантова точка
ЛШПС	-	Лазер-індуковані періодичні поверхневі структури
ОК	-	Олеїнова кислота
ОЛА	-	Олеїламін
ПВБ	-	Полівінілбутираль
ПЕМ	-	Просвічуючий електронний мікроскоп
ПММА	-	Поліметилметакрилат
НК	-	Нанокристал
НС	-	Неіржавна сталь
НЧ	-	Наночастинка
ПК	-	Персональний комп'ютер
РСА	-	Рентгеноструктурний аналіз
РФС	-	Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
СВ	-	Скловуглець
СЕМ	-	Скануюча електронна мікроскопія
ТБАП	-	Тетрабутиламонію перхлорат
ТПА	-	Трипропіламін
ТФБ	-	Тетрафенілборат

ФЕП	-	Фотоелектронний помножувач
ХЛ	-	Хемілюмінесценція
ШПЕ	-	Швидкість переносу електрона
ЩЕС	-	Щільність електронних станів
ЦВАМ	-	Циклічна вольтамперометрія
EFG	-	Edge defined film-fed growth
LARP	-	Ligand-assisted reprecipitation

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	1
SUMMARY	6
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА.....	10
ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	12
ЗМІСТ	14
ВСТУП.....	17
1. РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ЕХЛ ДОСЛІДЖЕНЬ та ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ АНАЛІТИЧНИХ МЕТОДАХ.....	25
1.1. Основи електрохімічної науки	25
1.2. Механізми електрогенерованої хемілюмінесценції.....	27
1.2.1. Шляхи генерації ЕХЛ	29
1.3. Застосування методу ЕХЛ	34
1.4. Наноструктури в електрохімічних та електрохемілюмінесцентних аналітичних дослідженнях	35
1.4.1. Нанокристали перовскітів в ЕХЛ	36
1.4.2. Наночастинки отримані лазерними методами в електроаналітичній хімії	41
1.4.3. Лазер-індуковані поверхневі періодичні структури в електроаналітичній хімії	48
2. РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ.....	53
2.1. Методи отримання наноструктур	53
2.1.1. Формування нанокристалів CsPbBr ₃ методом LARP	53

2.1.2. Формування багатокомпонентних нанокристалів методом імпульсної лазерної абляції	55
2.1.3. Формування лазер-індукованих періодичних поверхневих структур ...	59
2.2. Методи характеристики наноструктур.....	61
2.3. Методи модифікації поверхні робочих електродів функціональними плівками	63
2.4. Електрохімічна аналітична система	65
2.4.1. Вибір рідкого середовища для електрохімічних досліджень	70
3. РОЗДІЛ 3. НАНОКРИСТАЛИ ПЕРОВСКІТІВ В ЕХЛ.....	75
3.1. Застосування нанокристалів CsPbBr ₃ в ЕХЛ.....	75
3.1.1. Характеризація нанокристалів CsPbBr ₃	75
3.1.2. Стабільність нанокристалів CsPbBr ₃	76
3.1.3. Модифікація поверхні робочого електроду з використанням НК CsPbBr ₃	81
3.1.4. ЕХЛ та ЕХ вимірювання з нанокристалом CsPbBr ₃	83
3.2. Формування нанокристалів перовскітів методом імпульсної лазерної абляції.....	88
3.2.1. Механізми формування багатокомпонентних нанокристалів методом лазерної абляції	89
3.2.2. Формування нанокристалів перовскітів CeAlO ₃ методом імпульсної лазерної абляції	95
4. РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР НА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ.....	107
4.1. Характеризація склоуглецевих електродів модифікованих ЛППС	107

4.2. Електрохімічна поведінка скловуглецевих електродів модифікованих і не модифікованих ЛППС	115
4.3. Вплив ЛППС модифікацій на кінетику реакції переносу електрону на електродній поверхні	116
4.3.1. Електрохімія редокс-проб внутрішнього і зовнішнього типу на скловуглецевих електродах з ЛППС модифікаціями	119
4.3.2. Електрохімія редокс-проб внутрішнього і зовнішнього типу на електродах з неіржавної сталі з ЛППС модифікаціями.....	123
4.4. Анігіляційна ЕХЛ на електродах з ЛППС модифікаціями і без.....	126
4.5. ЕХЛ зі співреагентом на електродах які модифіковано ЛППС	128
4.6. Вплив зміни хімізму поверхні електродів з і без ЛППС на інтенсивність ЕХЛ системи $Ru(bpy)^{2+}/TPA$	136
4.7. ЕХЛ системи ТБР/ТПА на електродах з неіржавної сталі з ЛППС і без модифікації	137
ВИСНОВКИ.....	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	141

ВСТУП

Обґрунтування:

Електрохімічні аналітичні методи є потужними техніками дослідження параметрів та складу рідин. Вдосконалення електрохімічних аналітичних систем важливе для розробки високоточних детекторів у таких сферах діяльності людини як медицина, біологія, екологія, харчова промисловість, тощо. Електрохімічні аналітичні методи включають в себе метод електрогенерованої хемілюмінесценції (ЕХЛ) який ґрунтується на ефекті утворення люмінесценції під час електрохімічної реакції. У класичних ЕХЛ системах в якості джерела випромінювання зазвичай використовуються органічні люмінофори які мають певні недоліки. У порівнянні з класичними люмінофорами, наноструктури є більш цікавими для використання в сучасній електроаналітичній хімії, оскільки вони перспективні для створення стабільних, високочутливих і селективних електрохімічних систем. Дослідження наноструктур у цих методах є новим та актуальним науковим напрямком, що підтверджується значним зростанням кількості наукових робіт за останні п'ять років. Це обумовлене їх стійкістю до численних електрохімічних циклів та цікавими оптичними та електрофізичними властивостями.

Нанокристали (НК) з кристалічною структурою перовскіту знаходять все більший інтерес у дослідників завдяки властивим їм хімічним і електрофізичним характеристикам і високій квантовій ефективності фотолюмінесценції. Перовскіти мають потенціал застосування у багатьох галузях науки, медицини та індустрії і електрохімічні аналітичні методи досліджень не є виключенням. Особливістю перовскітних матеріалів є те, що оптичні та електрофізичні властивості матеріалів даного типу можна налаштовувати, змінюючи їх склад, розмір і розмірність. Використання НК перовскітів у функціональних плівках для модифікації електродів може дозволити досягти стійкого відгуку ЕХЛ зі співреагентом впродовж багаторазових вимірювань у рідинах.

Багатокомпонентні люмінесцентні НК в разі їх синтезу хімічними методами мають суттєвий недолік. У випадку їх застосування у біосенсорних системах, речовини, за допомогою яких формуються НК можуть реагувати з аналітами та негативно впливати на результати електрохімічних досліджень. Для підвищення чистоти поверхні НК, масштабованості та відтворюваності процесу синтезу НК, можуть бути застосовані лазерні методи синтезу наноматеріалів. Метод лазерної абляції для синтезу НК перовскітів може дозволити уникнути недоліків методів хімічного синтезу, оскільки в процесі синтезу не потребуються додаткові хімічні речовини, окрім середовища для синтезу.

Серед нових перспективних методів функціоналізації поверхні електродних матеріалів є метод лазерного мікро- та наноструктурування. Цей метод дає можливість контрольованої зміни оптичних, механічних і хімічних властивостей різних матеріалів. Обробка поверхні лазерними імпульсами дозволяє створювати на поверхні самоорганізовані періодичні наноструктури, відомі як лазер-індуковані періодичні поверхневі структури (ЛППС). Ці структури вже використовуються в багатьох напрямках, включаючи протезування, забарвлення поверхні, покращення поверхневих властивостей матеріалів, тощо. При цьому, слід зазначити, що використання ЛППС модифікацій в дослідженнях дотичних до електрохімічних аналітичних досліджень на даний час згадується лише у декількох роботах по активації поверхні електропровідних алмазних електродів, хоча потенціал застосування цих структур дуже високий, через потенційну можливість підвищення реакційної здатності електродних матеріалів.

Мета дослідження:

Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу нанокристалів CsPbBr_3 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 багатокomпонентних нанокристалів як потенційних модифікаторів електродів.

Завдання дослідження:

1. Провести синтез НК перовскітів CsPbBr_3 за допомогою технології ligand-assisted reprecipitation (укр. переосадження за допомогою лігандів, LARP) та характеризацію отриманих НК CsPbBr_3 . Встановити вплив УФ-опромінення на структуру та оптичні властивості НК CsPbBr_3 .
2. Стабілізувати НК CsPbBr_3 за допомогою полімерів. За допомогою функціональних тонких плівок з НК CsPbBr_3 провести модифікацію робочих електродів для електрохімічних аналітичних систем. Дослідити стабільність, електрохімічні та ЕХЛ властивості робочих електродів модифікованих функціональними плівками які містять НК CsPbBr_3 .
3. Встановити механізми формування багатокomпонентних нанокристалів методом імпульсної лазерної абляції з використанням матеріалів з кристалічною структурою гранату ($\text{Gd}_3\text{Al}_{2.4}\text{Ga}_{2.6}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_{1.25}\text{Ga}_{3.75}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$). 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:

1. Вперше зафіксовано процес «активації» НК CsPbBr_3 , з використанням короткотривалого УФ-випромінювання шляхом часткової десорбції олеїнової кислоти з поверхні нанокристалів, що призвело 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 УФ-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 зі 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 під час ЦВАМ з використанням 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.

Практичне значення отриманих результатів:

1. НК 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 відносно дорогих золота та скловуглецю більш дешевою 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 характеристизацію НК CsPbBr_3 за допомогою наступних методів: ПЕМ, спектроскопія УФ-Вид поглинання та люмінесценції.
3. Проведено стабілізацію НК CsPbBr_3 за допомогою полімерів ПММА та полівінілбутираль (ПВБ).
4. Проведено модифікацію робочих електродів за допомогою тонких полімерних плівок, які містять НК CsPbBr_3 , за допомогою методів spin-coating та drop-casting.
5. Проведено електрохімічні та ЕХЛ дослідження зі співреагентом трипропіламіном з використанням робочих електродів модифікованих функціональними тонкими плівками з НК CsPbBr_3 .

6. Проведено формування НК 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 характеристизацію НК, отриманих лазерним методом, за допомогою наступних методів: ПЕМ, Фур'є-інфрачервона спектроскопія, спектроскопія УФ-Вид поглинання та люмінесценції. Проведено аналіз даних РСА та РФС вимірювань.
8. Проведено характеристизацію лазер-індукованих періодичних поверхневих структур за допомогою АСМ.
9. Проведено електрохімічні дослідження електродів зі скловуглецю та неіржавної сталі. Встановлено залежності ємнісних струмів від параметрів Формування ЛППС.
10. Проведено ЕХЛ дослідження з використанням робочих електродів модифікованих ЛППС. Встановлено вплив ЛППС модифікації на проходження ЕХЛ реакцій.

Апробація матеріалів дисертації:

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-семінар для молодих науковців "Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань" (Харків, Україна).

Публікації:

Основні результати дисертації представлені у 6 друкованих джерелах, серед яких 3 статті та 2 огляди надрукованих в міжнародних наукових журналах індексованих у наукометричній базі Scopus і 1 стаття у фаховому українському виданні категорії «Б». Результати, які висвітлені у дисертації, представлено на 5 міжнародних наукових конференціях.

Зв'язок роботи з програмами, 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 (BMBF) - «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)

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.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ЕХЛ ДОСЛІДЖЕНЬ та ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ АНАЛІТИЧНИХ МЕТОДАХ

1.1. Основи електрохімічної науки

Електрохімія — мультидисциплінарна наука, у якій вивчаються фізико-хімічні процеси, які призводять до виникнення струму, який генерується під час руху електронів від одного елементу до іншого, та який супроводжується зміною ступеня окислення атомів, тобто під час окисно-відновних реакцій у зразку. В електрохімічну науку входять різноманітні сучасні напрями досліджень і промислові методики — накопичення та перетворення енергії, дослідження та захист матеріалів від корозії, хімічний синтез і модифікація поверхні, електрохімічні (ЕХ) та електрохемілюмінесцентні аналітичні методи досліджень, тощо.

Електрохімічні методи (електрохімічні, фотоелектрохімічні, електрохемілюмінесцентні) відіграють важливу роль у сучасній аналітичній науці завдяки таким властивим їм перевагам, як простота використання, універсальність, ефективність, чутливість, швидкість, тощо [1,2]. Електрохімічні методи аналізу у лабораторних дослідженнях можуть бути використані у багатьох сферах, таких як: медицина, біологія, екологія, харчова промисловість, сфера безпеки та ін. Значна частина цієї галузі присвячена вивченню змін, викликаних поданням потенціалу на електроди і проходженням електричного струму і/або виробленням оптичної енергії в результаті фізико-хімічних реакцій речовин у зразку. Зміни фіксуються шляхом вимірювання електричних величин, таких як струм, потенціал або заряд, а також оптичних величин, таких як інтенсивність світла або спектр. Вивчення взаємозв'язку вищезазначених параметрів із фізичними та хімічними параметрами речовин можуть надати точні дані про їх склад, концентрацію, тощо.

Фундаментальним процесом в електрохімії є гетерогенна реакція переносу електрону між поверхнею електроду та окисно-відновними формами речовин, які розподілені в розчині електроліту. Для розчинених речовин, граничні молекулярні орбіталі такі як найвища зайнята молекулярна орбіталь (англ. highest occupied molecular orbital, НОМО) та найнижча незайнята молекулярна орбіталь (англ. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), визначають електрохімічну реакційну здатність для простих окисно-відновних процесів (Рис. 1.1). В залежності від потенціалу на електроді, кожен відновлений або окислений компонент приймає або віддає електрон від або до робочого електроду відповідно.

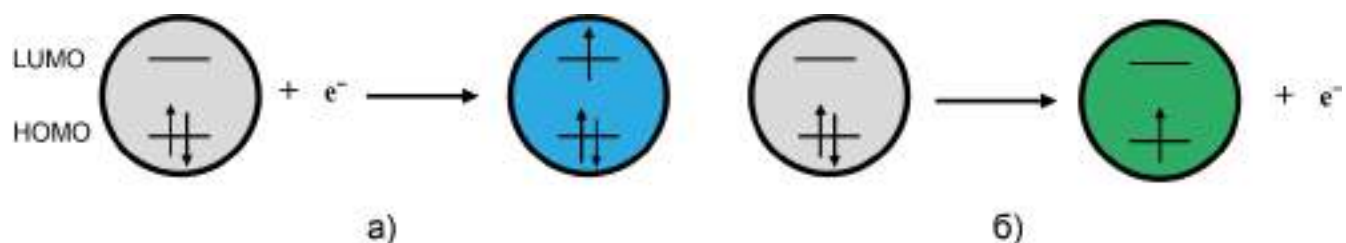


Рисунок 1.1. Схематичне зображення реакцій за участю LUMO та НОМО:
а) відновлення та б) окиснення.

Для дослідження електрохімічних властивостей окисно-відновних форм речовин, енергія електронів на електроді безперервно та лінійно регулюється зміною потенціалу робочого електроду в заданому діапазоні. Такий підхід називається циклічною вольтамперометрією (ЦВАМ), де потенціал змінюється з часом, починаючи з потенціалу, при якому електрохімічна реакція не відбувається; та переходячи до потенціалів, за яких відбувається окиснення або відновлення окисно-відновних форм речовин. Після проходження потенціалу, при якому можуть відбуватись реакції, напрям лінійної розгортки змінюється на протилежний. Форми речовин, які генеруються під час ЦВАМ можуть бути виявлені під час зворотного сканування, в залежності від їх стабільності. На Рис. 1.2 зображено приклад циклічної вольтамперограми, де зображені оборотні хвилі окислення та

відновлення, ємнісний струм який відповідає фону, та струм Фарадея який відповідає сигналу аналіту, тобто речовини котра підлягає хімічному аналізу. Проводячи аналіз вольтамперограми, можна робити висновки про ЕХ процеси в розчині та про їх вплив на речовини.

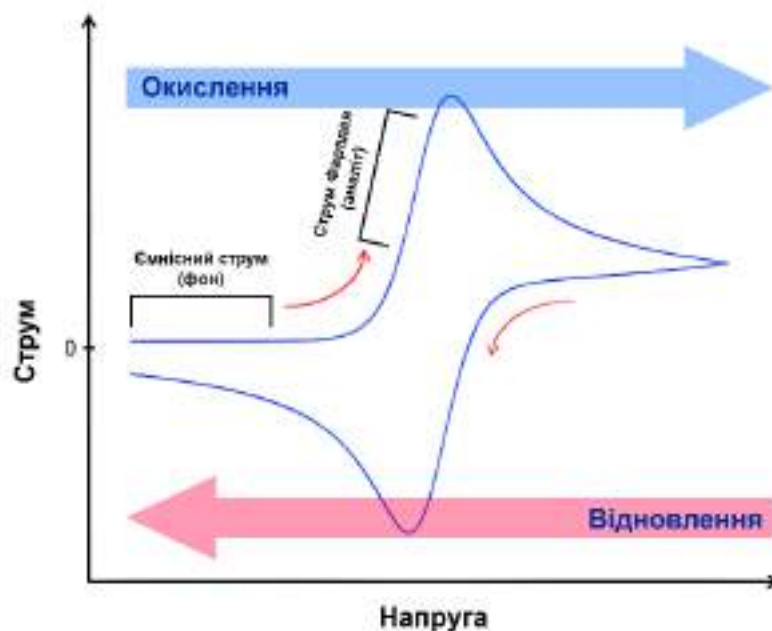


Рисунок 1.2. Приклад циклічної вольтамперограми.

1.2. Механізми електрогенерованої хемілюмінесценції

Електрогенерована хемілюмінесценція або електрохемілюмінесценція — явище випромінювання світла під час електрохімічних реакцій [3]. ЕХЛ представляє собою процес генерації світла збудженими частинками люмінесцентного матеріалу (атомом або молекулярним об'єктом), яке генерується під час електрохімічної реакції. Тобто, електрохімічна реакція запускає каскад хімічних реакцій з утворенням проміжних продуктів, які здійснюють реакції переносу електрону з формуванням електронно-збудженого стану люмінофору, який випромінює фотон під час повернення до основного стану. Завдяки електрохімічному характеру генерації світла та контролю ходу реакції за

допомогою електродного потенціалу, методика ЕХЛ аналізу має унікальну чутливість до виявлення аналітів разом із великим потенціалом для автоматизації та мініатюризації [4]. Оскільки ЕХЛ — це процес виникнення світла під час проходження струму, можна вважати, що ЕХЛ являє собою поєднання електрохімічного та люмінесцентного методів досліджень. Під час проведення ЕХЛ досліджень, вимірюється інтенсивність світлового сигналу, який утворюється під час електрохімічної реакції, в залежності від потенціалу. Графіки побудовані на основі отриманих даних надають інформацію про: кінетику та динаміку реакцій, які відбуваються на межі розділу електрод-рідина; стабільність частинок під час переносу електрону та про реакційну здатність електрохімічно-згенерованих речовин. Явище ЕХЛ є основою потужної аналітичної методики та найчутливішим серед електрохімічних методів аналізу. Однією з переваг методу ЕХЛ, у порівнянні з подібними методами, наприклад з методом хемілюмінесценції (ХЛ), є те, що під час вимірювань хімічна реакція контролюється потенціалами електродів. Контроль над проведенням реакції спрощує процедуру проведення експерименту. Також, завдяки контролю над генерацією збуджених станів, ЕХЛ може бути більш селективним ніж метод ХЛ. Також, метод ЕХЛ має певні переваги над іншими люмінесцентними методами, оскільки під час проведення ЕХЛ аналізу не використовуються додаткові джерела світла, тому відсутні проблеми які пов'язані з розсіянням світла джерела випромінювання.

Незважаючи на очевидні переваги, які потенційно закладені в (біо)сенсорних ЕХЛ платформах, основна науково-технічна проблема методу ЕХЛ пов'язана з кінетикою електрохімічних гетерогенних реакцій при небажаній модифікації (забрудненні) електродів продуктами електролізу. Це пояснюється тим, що для ефективності генерації ЕХЛ сигналу, критичними є хімічний і фізичний стан поверхні електрода, де відбувається процес ЕХЛ. Оптимізація має фундаментальне значення в електрохімічному аналізі біологічних речовин. Сучасні дослідження в галузі аналітичних застосувань ЕХЛ зосереджені в кількох

напрямок, включаючи пошук нових активних люмінесцентних матеріалів для ЕХЛ [5 - 7], нових ефективних співреагентів, новітніх механізмів ЕХЛ реакцій [8 - 10], удосконалення електродних конструкцій і матеріалів [11 - 14], а також на розробці мініатюрних аналітичних ЕХЛ сенсорів [4,15,16].

1.2.1. Шляхи генерації ЕХЛ

Випромінювання світла опосередковане ЕХЛ процесами є результатом тісної взаємодії між електрохімією та фотохімією, та можливе за наступних умов:

1. Окисно-відновна активна молекула піддається окисленню або відновленню на поверхні електроду.
2. Після першої стадії процесу виникнення ЕХЛ проходить серія проміжних хімічних реакцій, яка дозволяє одночасну присутність речовин з високою реакційною здатністю поблизу електроду, тобто реакційного шару. З термодинамічної точки зору, співіснування цих частинок малоімовірно, тому вони приймають участь у дуже вигідній енергетичній реакції.

Крім того, можливість отримання світлового сигналу, обумовленого процесом ЕХЛ, регулюється вільною ентальпією (кількістю енергії, яка доступна для перетворення) яка відповідає окисно-відновній реакції, та яку надає люмінофор та/або продукти розкладання речовин. Вільна ентальпія визначається різницею потенціалів, реактивних окисно-відновних частинок згідно з формулою 1.1:

$$\Delta G^{\circ} = E^{\circ}_{(Окисл1/Відн1)} - E^{\circ}_{(Окисл2/Відн2)} \quad (1.1)$$

, де перший потенціал відповідає компонентам, які утворюються під час відновлення, а другий — під час окислення, згідно з умовами знаку. Стандартні потенціали окисно-відновних пар зазвичай отримуються шляхом експерименту за

допомогою ЦВАМ, яка реєструється з використанням ЕХЛ-реагентів у випадку реакції анігіляції та/або з більш важких експериментів або розрахунків, коли задіяно речовину-співреагент.

Значення можна порівняти з енергією фотонів які випромінюються (1.2), для того, щоб визначити, чи є ЕХЛ-система яка досліджується достатньою за енергією, або ні.

$$E_s = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239.8}{\lambda(\text{нм})} \quad (1.2)$$

Загальний ЕХЛ відгук можна розкласти на два вклади:

- Ефективність створення збудженого стану
- Ефективність випромінювання світла зі збудженого стану.

Початкова низька інтенсивність ЕХЛ сигналу може бути обмежена тільки одним з цих параметрів, але не обов'язково обома. У той же час хімічна природа люмінофору визначає необхідну енергію через пряму залежність між довжиною хвилі світла яке випромінюється та енергетичним порогом.

Генерація ЕХЛ сигналу може бути досягнута декількома основними шляхами. Схема на Рис. 1.3 ілюструє шляхи та підшляхи генерації ЕХЛ, де вони кваліфіковані за природою кінцевої реакції, яка призводить до стану люмінофору при якому випромінюється світлова енергія [17].



Рисунок 1.3. Шляхи генерації EXL.

Реакція переносу електрону люмінофору представляє найбільший інтерес через те, що після EXL реакції цим шляхом та його підшляхами можлива часткова або повна регенерація люмінофору. У той час, реакція розриву зв'язків компонентів люмінофору є незворотною EXL системою, яка не дозволяє повторне використання люмінофору.

Для генерації EXL шляхом анігіляції, стан люмінофора, при якому можливе випромінювання світла, створюється реакцією перенесення електрону, що безпосередньо взаємодіє з люмінофором. Два компоненти (або два окисно-відновні стани того самого компонента) піддаються гомогенній реакції перенесення електрона з утворенням збудженого стану. Етапи EXL реакції шляхом анігіляції проілюстровано нижче, де R – це люмінофор з різними ступенями окислення:





Якщо реакція анігіляції досить екзергонічна, тобто протікає без притоку енергії, вона займає збуджений синглетний стан люмінофора, що безпосередньо випромінює фотон. У цьому випадку вільна енергія реакції більша або дорівнює енергії синглетного стану який випромінює, а ЕХЛ сигнал що випромінюється за синглетним маршрутом, також називається ЕХЛ за «S-маршрутом». Однак, якщо енергії реакції анігіляції недостатньо для безпосереднього заселення синглетного стану, система може слідувати «Т-маршрутом», за яким спочатку утворюється триплетний стан. Для конкретних систем, спираючись на літературні дані, було продемонстровано, що випромінююча частина є ексимером або ексиплексом, утвореним реакцією анігіляції. Відповідний шлях називається «Е-маршрутом», і випромінювання зазвичай відбувається при набагато нижчих енергіях, ніж за участю мономерних компонентів.

Типи реакцій рекомбінації іонів можуть ефективно працювати лише в апротонних органічних розчинниках і мають мало практичного використання для аналітичної науки. У практичних застосуваннях і для передових ЕХЛ досліджень, ЕХЛ з іонною анігіляцією майже повністю замінена в даний час більш складним типом ЕХЛ зі співреагентом. ЕХЛ зі співреагентом має наступні переваги перед ЕХЛ шляхом іонної анігіляції:

- Цей шлях може викликати більш інтенсивний ЕХЛ сигнал, коли окисно-відновні види реакції анігіляції неефективні;
- Використання ЕХЛ зі співреагентом може бути можливим для деяких флуоресцентних сполук, які мають лише оборотне окислення або відновлення;

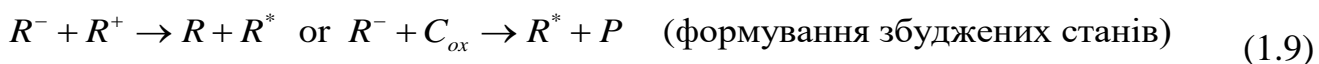
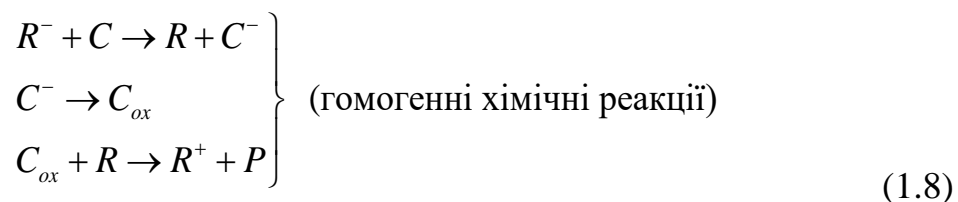
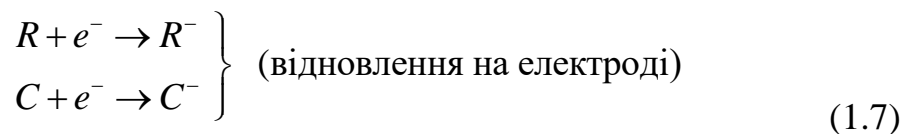
- Здатність досягати ЕХЛ сигналу у розчинниках із вузьким потенціальним вікном, як у водних розчинах.

Співреагент – це хімічна сполука, яка при електрохімічному окисленні або відновленні перетворюється у дуже реакційноздатні проміжні сполуки, які здатні реагувати з окисленим або відновленим люмінофором з утворенням збудженого стану люмінофору необхідного для ЕХЛ реакції. Співреагент є донорною молекулою, яка незворотно витрачається через реакцію розриву зв'язку під час ЦВАМ, у той час як люмінофор може частково або повністю регенеруватись і бути використаний в новому циклі ЕХЛ. Роль співреагенту полягає у забезпеченні енергійних радикалів, здатних реагувати з люмінофором, щоб досягти збудженого стану. Механізм ЕХЛ зі співреагентом часто поділяють на «окисно-відновні» та «відновно-окисні» типи реакцій відповідно.

Отже, для «окисно-відновного» механізму послідовність реакцій наступна:

1. Електрохімічне окиснення на поверхні електрода;
2. Реакція розриву зв'язку (або перенесення атома) співреагенту з утворенням сильного радикала який відновлюється;
3. Відновлення окисленого люмінофора радикалом співреагента.

У «відновно-окисному» типі, спочатку відновлюються люмінофор та співреагент. Відновлена форма співреагенту зазнає хімічної стадії, наприклад такої як розрив зв'язку, внаслідок чого утворюється сильний радикал, що окислює. Тоді реакція перенесення електрона між сильним радикалом співреагенту який окислює та відновленим люмінофором буде достатньо екзергонічною, щоб забезпечити емісійний стан і згенерувати ЕХЛ сигнал. Схема нижче ілюструє механізм ЕХЛ зі співреагентом на прикладі реакції відновного окислення, де S являє собою співреагент, а R представляє продукти, пов'язані з реакцією $S_{відн}$.



Інтенсивність ЕХЛ сигналу оцінити непросто тому, що це залежить від люмінофору та від співреагенту (у випадку ЕХЛ зі співреагентом) тому, що умови експерименту (розчинник, концентрація речовин, наведений потенціал, матеріал електроду, вид та параметри модифікації електроду та ін.) визначають механізм ЕХЛ. Інтенсивність випромінювання світла також пов'язана з ефективністю генерації збудженого стану, який залежить від швидкості реакції анігіляції.

1.3. Застосування методу ЕХЛ

Ефект ЕХЛ є основою потужної аналітичної методики досліджень біологічних та не біологічних зразків та знаходить численні застосування для аналізу рідин чи ЕХЛ мікроскопії в сферах біології, медицини, екології, безпеки, фармації, тощо [5,18]. Комерційні імунологічні аналітичні ЕХЛ системи широко використовуються в напрямках клінічної діагностики, тестування харчових продуктів і води, моніторингу навколишнього середовища, виявлення вибухових речовин і біологічних бойових агентів та для інших задач в науці та індустрії. ЕХЛ аналізатори використовуються для визначення багатьох речовин, зокрема аналітів,

що містять аміни, шляхом поєднання методу ЕХЛ з високоефективною рідинною хроматографією, проточно-інжекційним аналізом, капілярним електрофорезом і системами мікроскопічного аналізу [19]. У водних розчинах, ЕХЛ часто утворюється в присутності різних співреагентів, включаючи оксалат, трипропіламін, пероксидисульфат, амінокислоти, дофамін, аскорбінову кислоту та інші. ЕХЛ також застосовуються для виявлення біомаркерів раку з високою аналітичною чутливістю для ранньої діагностики онкологічних захворювань [20].

Імуноаналізатори з ЕХЛ детектуванням є одними з найнадійніших та найточніших засобів для клінічних досліджень. ЕХЛ-детектування лежить в основі інноваційних імунохімічних аналізаторів (сімейства «Elecsys», «Cobas e») від консорціуму світових брендів «Roche Diagnostics» та «Hitachi», які є фактичними монополістами на цьому ринку. В світі експлуатується більше 10 тисяч аналізаторів останнього сімейства «Cobas e 601» [21], в тому числі і на українському ринку (лабораторії «Synevo»). Також повідомлялось про розробку компанією «Roche» нового ЕХЛ тесту для виявлення антитіл до COVID-19 [22].

Метод ЕХЛ, у поєднанні з сучасними методами візуалізації, надає більше інформації та нижчі межі виявлення аналітів порівняно з класичними електрохімічними методами. ЕХЛ мікроскопія дозволяє отримувати зображення які містять повну електрохімічну інформацію без недоліків та похибок сканувального зонду. Продуктивність ЕХЛ-мікроскопії значною мірою залежить від механізмів, що лежать в основі методики, а також від експериментальних конфігурацій [23].

1.4. Наноструктури в електрохімічних та електрохемілюмінесцентних аналітичних дослідженнях

Наукові дослідження щодо застосування наноматеріалів у сфері електрохімічного аналізу мотивуються потенційними перевагами покращення чутливості та стабільності аналітичних систем і розширення переліку агентів які

можливо детектувати [6,24,25]. У електрохімічних детекторах можуть бути використані наночастинки (НЧ) різного складу, з різними морфологічними властивостями та природою генерації світлового випромінювання, у випадку ЕХЛ детекторів.

Насьогодні, у низці статей повідомляється про застосування НЧ у методах електрохімічного аналізу. Електрохімічні сенсорні системи використовують іммобілізований рецептор (систему хімічного розпізнавання) на поверхні електрода для вибіркової реакції з цільовим аналітом. Розпізнавання проявляється зміною струмів і/або напруги на локальованій поверхні. Завдяки такому принципу роботи, електрохімічні датчики можуть використовувати потенціометричні, амперометричні, імпедиметричні та кондуктометричні методи для перетворення інформації про хімічні зміни в зразках у сигнал який можна виміряти та аналізувати.

1.4.1. Нанокристали перовскітів в ЕХЛ

В останні роки було виявлено і досліджено декілька видів люмінесцентних матеріалів, які мають потенціал використання в ЕХЛ аналізаторах. Усі наноматеріали класифікуються на органічні, неорганічні та складні системи створені з наночастинок [3,5,18]. Серед усіх доступних сьогодні флуоресцентних наноматеріалів, у цій роботі було вирішено зосередитися на одному з найбільш перспективних матеріалів — нанокристалах перовскітів або так званих «перовскітних» або «перовскітоподібних» структурах. Перовскітні наноматеріали привертають велику увагу через їх можливе використання в таких галузях, як: оптоелектроніка, зберігання енергії, переробка забруднюючих речовин, розщеплення води та потенційно в аналітичній хімії [26,27]. Схематичне зображення кристалічної ґратки галогенідного перовскіту зображене на Рис. 1.4.

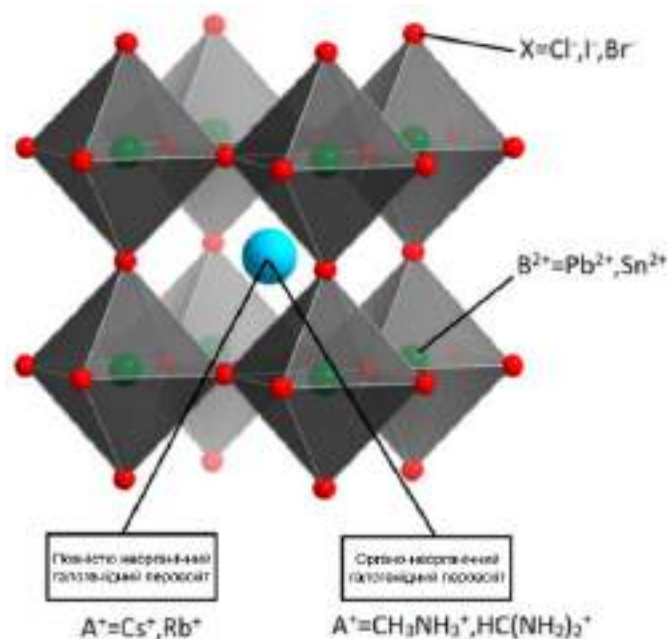


Рисунок 1.4. Схематичне зображення кристалічної структури галогенідного перовскіту зі структурою ABX_3 . Відтворено з [28]

Більшість ЕХЛ досліджень з НК перовскітів зосереджено на галогенідних перовскітах з кубічною 3D структурою ABX_3 , де А та В є одновалентними та двовалентними катіонами відповідно, а Х є одновалентним галогенідним аніоном. Стабільність структури НК ABX_3 визначається коефіцієнтом толерантності Гольдшмідта (1.11) та октаедричним фактором (1.12):

$$t = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} \quad (1.11)$$

$$\mu = \frac{r_b}{r_x} \quad (1.12)$$

, де r_a , r_b , та r_x – це радіуси вузлів А, В і Х. Для стабільного стану структури перовскіту значення коефіцієнта толерантності Гольдшмідта має бути в межах від 0.81 до 1.00, а октаедричний фактор не повинен бути за межами діапазону 0.44 – 0.9 [29].

Але більш новий коефіцієнт толерантності Гольдшмідта τ (1.13) дозволяє краще передбачити стабільність кристалічної структури перовскіту, ніж

попередній, через іншу функціональну форму. Одновимірна природа τ дозволяє визначити ймовірність утворення перовскіту як безперервну функцію радіусів і ступенів окислення компонентів А, В та Х.

$$\tau = \frac{r_x}{r_b} - n_a \left(n_a - \frac{r_a / r_b}{\ln(r_a / r_b)} \right) \quad (1.13)$$

, де n_a – ступінь окислення А, r_i – іонний радіус іона i , $r_a > r_b$ за визначенням. Значення $\tau < 4.18$ вказує на перовскітну кристалічну структуру [30].

Важливою особливістю цього типу структури є те, що оптичні та електронні властивості перовскітних матеріалів можна налаштовувати зміною складу галоїдних іонів i , в меншій мірі, катіонів. Крім того, розмір і розмірність НК перовскітів також можна використовувати для налаштування їхніх оптичних властивостей [26]. Здатність простої реорганізації структури перовскіту спонукала дослідження які пов'язані з перовскітами також і 0D та 2D структур: A_4BX_6 (0D); AB_2X_5 (2D); A_2BX_4 (2D); A_2BX_6 (0D); A_2BX_3 (2D); $A_3B_2X_9$ (2D); ABX_3 (3D); і $A_3B_3X_3$ (3D) [31]. Для оцінки впливу розмірності НК на ЕХЛ сигнал, наразі недостатньо даних, оскільки 0D і 2D структури досліджувались лише один раз [32,33].

Варто відзначити застосування легованих НК перовскітів, а саме марганцем [34], церієм [35] та сурмою [36]. Кожна добавка вбудовується в кубічну структуру НК i , залежно від речовини яка легує, може підвищувати як поглинання, так і електрохімічне окислення, викликане інжекцією дірок [37,36]; а також покращити стабільність НК перовскітів [34]. Однак, легування істотно не змінює електрохімічні властивості НК.

Таблиця 1.1 Застосування НК перовскітів у методі ЕХЛ зі співреагентом

Тип нанокристалів перовскітів	Середя	Співреагент	Посилання
CsPbBr ₃ (3D)	Фосфатний буфер	Аскорбінова кислота,	[37]
		Пероксидсульфат калію,	[38]
		Трипропіламін,	[39]
		Діетаноламін,	[40]
		Триетиламін,	[41]
		Триетаноламін, Олеїламін (ОА) / Аскорбінова кислота + ОА, Перекис водню, Етилацетат,	
Етилацетат / тетра- н-бутиламоній гексафторфосфат	Етил ацетат +	[42]	
	Трипропіламін,	[43]	
Діхлорметан/ тетра-н- бутиламоній гексафторфосфат	Трипропіламін, Бензоїлпероксид	[44]	
Ацетонітрил	Трипропіламін	[45]	
CsPbBr ₃ леговані Ce ⁴⁺ (3D)	Ацетонітрил / тетра-н- бутиламоній гексафторфосфат	Трипропіламін	[35]
CsPbBr ₃ леговані Sb (3D)	Ацетонітрил / тетра-н-	Трипропіламін	[36]

	бутиламоній гексафторфосфат		
CsPbBr ₃ (3D) всередині графітових наносфер нітриду вуглецю	Фосфатний буфер	Аскорбінова кислота	[46]
CsPbBr ₃ (3D) / аміновані вуглецеві точки в ієрархічному цеолітовому імідазоловому каркасі-8	Фосфатний буфер	Трипропіламін	[47]
CsPbBr ₃ (3D) / квантова точка графену легован N	Фосфатний буфер	Амінні групи квантової точки графену леговані N	[48]
CsPbBr ₃ (3D) у оболонці SiO ₂	Діхлорметан/ тетра-н- бутиламоній гексафторфосфат	2-(дибутиламіно)етанол, 2,2'- (бутиліміно)діетанол, 3- (діетиламіно)пропіламін, [3-(діетиламіно)пропіл] триметоксисилан, Трипропіламін	[49]
CsPbBr ₃ (3D) / Ag ⁺ @UiO-66-NH ₂	Фосфатний буфер	Пероксидісульфат	[50]
Rb _{0.2} Cs _{0.8} PbBr ₃ (3D)	Діхлорметан/ тетра-н- бутиламоній гексафторфосфат	2-дибутіаміноетанол, Бензоїлпероксид	[51]
Cs ₄ PbBr ₆ (0D)	Ацетонітрил / тетра-н-	Бензоїлпероксид	[32]

	бутиламоній гексафторфосфат		
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (3D)	Фосфатний буфер	Трипропіламін, Пероксидисульфат	[52]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{1.08}\text{Br}_{1.92}$ (3D)	Діхлорметан/ тетра-н- бутиламоній гексафторфосфат	Трипропіламін	[53]
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (2D)	Ацетонітрил / толуол / тетра-н- бутиламоній гексафторфосфат	Трипропіламін, Бензоїлпероксид	[33]
CsPbCl_3 леговані Mn^{2+} (3D)	Етілацетат	Бензоїлпероксид	[34]
$\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ (3D) /Вуглецеві нанотрубки / TiO_2	Фосфатний буфер	Трипропіламін	[54]

1.4.2. Наночастинки отримані лазерними методами в електроаналітичній хімії

Найчастіше, для електрохімічних досліджень, наночастинки синтезуються хімічними методами, наприклад техніками hot-injection (укр. гарячої інжекції) та ligand-assisted reprecipitation (укр. переосадження за допомогою лігандів, LARP). Але недоліком для частини хімічно-синтезованих наноструктур для електрохімічних досліджень рідин, наприклад перовскітів, є їхня нестабільність у полярних розчинах, в тому числі і водних розчинах, які мають широке застосування для дослідження біологічних зразків. Хімічні методи формування НК, такі як техніка hot-injection, так і LARP використовують органічні розчинники та

поверхневі ліганди, тому обидва вимагають додаткових складних етапів очищення та ізоляції для отримання чистих НК перовскітів. Недоліки хімічного синтезу можливо усунути за допомогою використання синтезу НК методами лазерного синтезу наноматеріалів.

Альтернативний хімічним методам є спосіб отримання наноматеріалів у «вільному» колоїдному вигляді та заснований на методі імпульсної лазерної абляції (ІЛА), який є унікальним способом генерації НЧ з різноманітних твердих матеріалів за допомогою фізичного підходу «згори-вниз» [55]. Для підвищення чистоти поверхні НЧ, масштабованості та відтворюваності процесу синтезу, велика увага приділяється дослідженню та розробці методів саме лазерного синтезу наноматеріалів. Застосування методу лазерної абляції для генерації НЧ може дозволити уникнути недоліків методів хімічного синтезу та відповідає принципам «зеленої хімії». Крім того, оскільки молекулярні прекурсори не потребуються в процесі синтезу, метод лазерної абляції дозволяє отримання наноматеріалів з чистою поверхнею.

Взаємодію лазерного променя з речовиною можна розділити на наступні процеси: абляція, фрагментація та плавлення. Лазерна абляція зазвичай використовується для обробки матеріалів на нанорівні, мікро- та наноструктурування та різання матеріалів і часто її можна описати як процес високої температури та високого тиску. Лазерна генерація НЧ вже стала окремим науковим напрямком. Лазерну абляцію можна проводити у вакуумі, газовому середовищі і рідинах. Рідини привертають увагу в якості середовища для лазерної абляції через те що вони є відносно безпечним середовищем для лазерного синтезу НЧ порівняно з синтезом у повітрі, де забруднення на робочому місці може загрожувати персоналу та через можливість впливу на процес синтезу НЧ.

Імпульсна лазерна абляція в рідинах (ІЛАР) — це швидка та ефективна фізична техніка яка керується підходом «зверху-вниз», де використання рідин як середовища для лазерного синтезу наноматеріалів дає змогу контролювати

ефективність абляції шляхом зниження теплового навантаження на цільовий матеріал, а також збільшення ударного тиску на поверхню. НЧ, синтезовані методом ІЛАР, у більшості зберігаються з таким самим хімічним складом, як цільові об'ємні матеріали. Але, як правило, частина згенерованих НЧ окислюється або відновлюється під час ІЛАР, утворюючи поверхневі дефекти, які можуть забезпечити електронну стабілізацію. Такі об'ємні або поверхневі дефекти також можуть бути корисними для покращення оптичних характеристик матеріалів [56].

Для реалізації техніки ІЛАР необхідні: лазерна система; цільовий матеріал у вигляді сипучого матеріалу або твердого об'ємного матеріалу; а також рідке середовище прозоре для лазерного випромінювання. Розміром отриманих НЧ можна керувати за допомогою параметрів лазерного опромінення та параметрами рідкого середовища. У сучасних дослідженнях більшість лазерних систем мають параметри (тривалість імпульсу, частоту повторення та лазерну щільність), які можуть бути налаштовані. Вищезазначені параметри часто впливають один на одного. Довжина хвилі лазерного променя для ІЛАР може варіюватися в діапазоні від ультрафіолетового до ближнього інфрачервоного, залежно від прозорості рідкого середовища. Тривалість імпульсу може змінюватись в діапазоні від фемтосекунд до мілісекунд. Частота повторення лазерних імпульсів, яка змінюється шляхом скорочення або подовження часу між імпульсами, впливає на кількість імпульсів на одиницю часу, середню доставлену енергію та щільність імпульсів. Коли енергія імпульсу вище порогу фрагментації, менші частинки утворюються внаслідок вибуху та випаровування, тоді як коли енергія імпульсу нижче порогу фрагментації, розмір НЧ може збільшуватися внаслідок процесів плавлення [56]. Цей ефект було підтверджено на прикладі використання наносекундних лазерів, в яких за зміну розмірів НЧ відповідає механізм нагрівання–плавлення [57]. Під час ІЛАР, після поглинання лазерного променя матеріалом мішені, залежно від властивостей матеріалу та рідкого середовища,

матеріал вивільняється кавітаційною бульбашкою у формі наночастинок і кристалічних уламків (Рис. 1.5).



Рисунок 1.5. Схема лазерної генерації НЧ методом імпульсної лазерної абляції в рідинах.

Використання методу імпульсної лазерної абляції може бути перспективним для отримання «чистих» НК (наприклад перовскітів) вільних від хімічних прекурсорів і які не потребують процедури очищення і які можуть бути придатними для модифікації робочих електродів для ЕХ та ЕХЛ вимірювань. Це може надати більше можливостей для модифікації поверхні НК і надати більшу гнучкість для включення НК в тонкі плівки для модифікації робочих електродів для електрохімічних аналітичних досліджень.

Слід зазначити, що під час генерації НЧ методом ІЛАР в статичних, а не проточних системах, лазерний промінь може взаємодіяти із вже згенерованими продуктами абляції. У таких випадках лазерний промінь взаємодіє з НЧ не тільки в точці фокусування, де зазвичай відбувається лазерна абляція або імпульсна лазерна фрагментація в рідинах (ІЛФР), але й в інших областях променя, де потужність

імпульсу в кілька разів нижча. Додаткове лазерне плавлення НЧ може відбуватися в областях променя з низькою інтенсивністю. Такий ефект називається імпульсним лазерним плавленням в рідинах (ІЛПР), який має кілька відмінностей від ІЛАР та ІЛФР. Для ІЛАР і ІЛФР ультракороткі лазерні імпульси з високою щільністю енергії (понад кілька Дж \times імпульс⁻¹ \times см⁻²) використовуються для створення вибухової взаємодії з об'ємними матеріалами або цільовими частинками для вироблення менших частинок підходом «зверху-вниз». З іншого боку, для формування нано- (1 - 100 нм) і субмікромікронних (100 нм - 1 мкм) частинок методом ІЛПР використовуються лазерні імпульси з густиною енергії на один або два порядки нижче, ніж для ІЛАР і ІЛФР (10 - 100 мДж \times пульс⁻¹ \times см⁻²). ІЛПР іноді розглядають як модифіковану техніку ІЛАР з низькоенергетичним лазерним випромінюванням. У ІЛПР взаємодія лазерного імпульсу з НЧ призводить до агрегації НЧ у агломерати і можливого подальшого утворення більших частинок, що дозволяє назвати цей метод технікою «знизу-вгору» (англ. bottom-up). У результаті належним чином виконаного процесу ІЛПР, утворюються частинки сферичної форми. Але через нерівномірний розподіл потужності всередині лазерного променя також можуть утворюватися частково розплавлені наночастинки та агломерати, які складаються зі зплавлених НЧ. Техніку ІЛПР також можна застосовувати для сферифікації частинок у колоїдах або модифікації субстрату (Рис. 1.6). Для формування НЧ методом ІЛПР, в якості сировини можуть бути використані частинки, отримані методами ІЛАР і ІЛФР та іншими фізичними або хімічними методами [58].

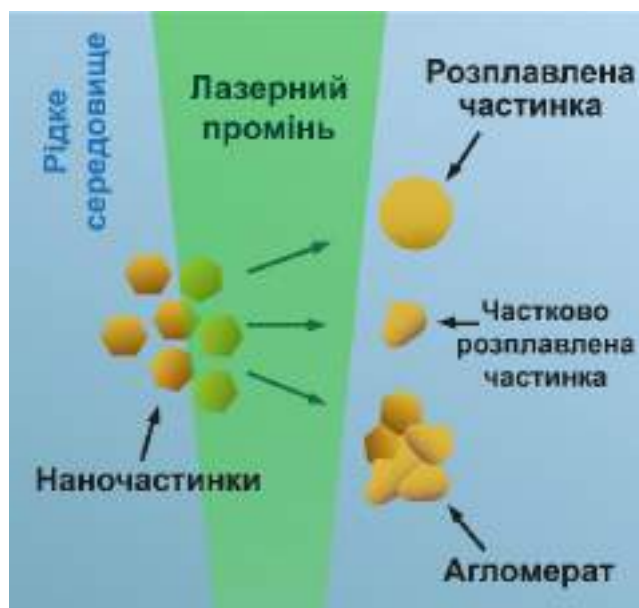


Рисунок 1.6. Схема лазерного формування НЧ методом імпульсного лазерного плавлення в рідинах.

Також, принцип лазерного плавлення може застосовуватись для формування масивів НЧ на поверхні електродів шляхом взаємодії лазерного променя з тонкою плівкою цільового матеріалу, такий метод називається «laser dewetting».

До цього часу лазерні методи застосовувалися для виготовлення різноманітних наноматеріалів, включаючи благородні метали, напівпровідники, сплави, і в меншій мірі для генерації багатокомпонентних нанокристалів (бінарних, потрійних і квадроматеріалів) [58,59]. Застосування ІЛАР та ІЛПР може дозволити отримати НЧ з новими властивостями та чистою поверхнею. Для подальшого контролю розміру та форми НЧ необхідне краще розуміння механізмів лазерного синтезу багатокомпонентних нанокристалів. Крім того, щоб дослідити збереження, втрату або покращення властивостей матеріалу, необхідно звернути особливу увагу на кристалічність створюваних наноструктур.

Спираючись на дані з наукових джерел, було сформовано список лазер-синтезованих наноматеріалів які застосовувались в електрохімічних аналітичних методах (Табл. 1.2).

Таблиця 1.2. Існуючі електрохімічні сенсори на основі наноматеріалів

Метод генерації наноструктур	Тип наноструктур	Середовище	Тип електроду	Аналіт	Посилання
Laser dewetting	Au НЧ	H ₂ SO ₄ , NaOH	ІТО	аскорбінова кислота, глюкоза	[60,61]
	Au НЧ	Фосфатний буфер	Графен	фруктоза, глюкоза, фуразолідон, флутамід	[62-64]
Лазерна абляція	Au НЧ	N ₂ +NaOH, H ₂ SO ₄ , Ацетатний буфер	Вуглець	глюкоза, аскорбінова кислота, Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	[65-67]
	Ni НЧ	NaOH	Вуглець	гідрохінон, глюкоза	[66,68]
	Ni НЧ	Fe(CN ₆)	ІТО	афлатоксин В1	[69]
	Pd НЧ	H ₂ SO ₄	Вуглець	дофамін, аскорбінова кислота	[66]
	Cu НЧ	H ₂ SO ₄	Вуглець	аскорбінова кислота	[66]

1.4.3. Лазер-індуковані поверхневі періодичні структури в електроаналітичній хімії

Морфологія поверхонь багатьох матеріалів на мікро- та нанорівні є визначальним фактором для їх механічних, змочувальних, хімічних, та електричних властивостей. Традиційні методи управління морфологією, зокрема літографія та хімічне травлення, мають ряд недоліків:

- Низька швидкість обробки;
- Погана контрольованість процесу;
- Недостатня відтворюваність на великих площах.

Серед нових перспективних методів функціоналізації поверхні матеріалів є технології лазерного мікро- та наноструктурування. Ці технології дають можливість контрольованої зміни оптичних, механічних і хімічних властивостей багатьох матеріалів, яка часто неможлива з використанням «не лазерних» технологій [70]. Наноструктурування поверхні матеріалів з використанням ультракоротких лазерних імпульсів у пікосекундному (10^{-12} с) та фемтосекундному (10^{-15} с) діапазонах обумовлене нетермічними механізмами абляції і характеризується відсутністю термальних дефектів на поверхнях матеріалів [71]. Зокрема, обробка пікосекундними та фемтосекундними імпульсами дозволяє створювати на поверхні самоорганізовані періодичні мікро- та наноструктури, відомі як лазер-індуковані періодичні поверхневі структури. ЛППС є універсальним явищем яке може бути створене на поверхні практично будь-якого матеріалу шляхом опромінення лінійно поляризованим інтенсивним лазерним випромінюванням. Залежно від вибраних матеріалів і конкретних умов опромінення, ЛППС модифікація забезпечує велику кількість різноманітних типів функціоналізації поверхні, які стають можливими завдяки різним розмірам елементів, що варіюються від кількох десятків нанометрів до кількох мікрометрів. Оскільки морфологія поверхні є ключовим фактором в управлінні оптичними,

механічними чи фізико-хімічними властивостями твердої поверхні, це дозволяє застосовувати ЛППС у галузях оптики, електроніки, гідротехніки, машинобудування та медицини [21,22]. Ці структури вже використовуються в багатьох галузях, включаючи трибологію, забарвлення поверхні, забезпечення кращої проліферації та адгезії поверхонь імплантів до живих клітин [72]. При цьому, слід зазначити, що використання ЛППС структур в дослідженнях, дотичних до електрохімічної аналітики, на даний час, обмежене лише кількома роботами по активації поверхні електропровідних алмазних електродів [73], хоча потенціал такого підходу дуже високий.

Зазвичай ЛППС модифікації виглядають як рельєф поверхні, що складається з (квазі)періодичних ліній і демонструє чіткий зв'язок із довжиною хвилі (λ) і напрямком поляризації лазерного випромінювання. ЛППС утворюються в широкому діапазоні тривалості імпульсу (τ), починаючи від безперервного випромінювання хвилі до кількох фемтосекунд [74]. ЛППС можливо формувати на всіх типах твердих поверхонь, коли на них впливає лазерне випромінювання з рівнем інтенсивності біля порогу абляції. На Рис. 1.7. наведено схематичне зображення формування ЛППС.

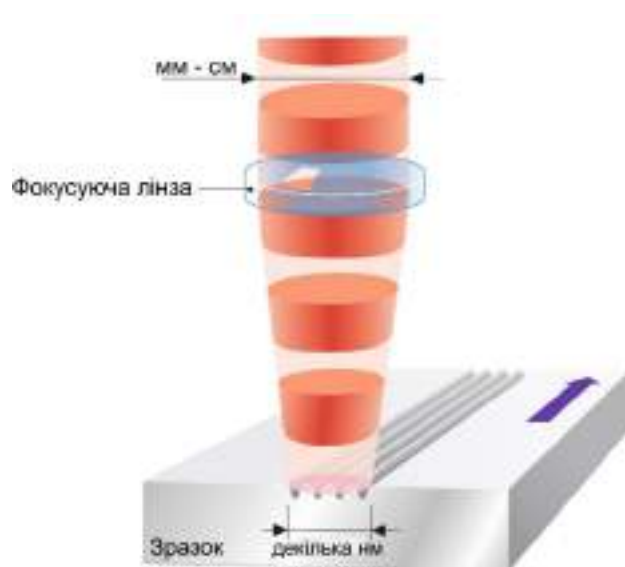


Рисунок 1.7. Схематичне зображення генерації ЛППС.

ЛППС можна класифікувати відповідно до їх просторових періодів і орієнтації на лінійну поляризацію лазерного променя, яка використовується для їх генерації. ЛППС низької просторової частоти (англ. low spatial frequency LIPPS, LSFL) мають періоди, що перевищують половину довжини хвилі лазерного випромінювання (λ). Вони або перпендикулярні (LSFL-I), або паралельні (LSFL-II) поляризації лазерного променя, залежно від їх конкретного механізму формування. ЛППС з високою просторовою частотою (англ. high spatial frequency LIPPS, HSFL) демонструють періоди, менші за $\lambda/2$, і можуть бути сформовані як досить глибокі поверхневі решітки (HSFL-I, співвідношення глибини до періоду $A > 1$; переважно спостерігається на діелектриках і напівпровідниках) або як дуже дрібні поверхневі решітки (HSFL-II, співвідношення глибини до періоду $A < 1$; в основному спостерігається на металевих поверхнях).

Основні фізичні механізми формування ЛППС все ще досліджуються, проте в літературі можна знайти два різних підходи. Перший — це узагальнена модель розсіювання та інтерференції, яка передбачає, що борозни сформовані шляхом літографічної абляції після модульованого відкладення енергії, викликаного оптичною інтерференцією. Перешкоду часто приписують збудженню поверхневих плазмон-поляритонів, оскільки вони можуть бути легко згенеровані на регулярно гофрованій поверхні, за допомогою оптичного резонансу, де довжина хвилі трохи більша за їх просторовий період. Ця модель пояснює структури, що складаються із довгих і майже паралельних ліній з періодами, близькими до довжини хвилі лазера. Але цей шлях не в змозі описати залежність періоду імпульсів лазерного потоку який було поглинуто та більш складних особливостей, таких як множинні біфуркації. Другий підхід до пояснення формування ЛППС - відомий як модель самоорганізації. Цей підхід дуже схожий на моделі структурування поверхні за допомогою іонно-променевого розпилення та базується на динаміці енергетичної імпульсної взаємодії з матеріалом мішені. Припускаючи, що поглинена лазерна енергія призводить до нестабільності поверхні через

пом'якшення та зв'язування кристалів, це може пояснити спонтанне утворення поверхневих структур у зоні, яка модифікована лазером. Більше того, підхід до самоорганізації також може пояснити спостереження когерентно-пов'язаних моделей ЛППС у лініях окремих плям майже без просторового чи часового перекриття.

Висновки до Розділу 1

1. Електрогенерована хемілюмінесценція — явище генерації світла збудженими частинками люмінесцентних матеріалів під час електрохімічних реакцій поблизу поверхні електроду. Генерація ЕХЛ може бути досягнута декількома шляхами. У практичних застосуваннях і для передових ЕХЛ досліджень, ЕХЛ з іонною анігіляцією майже повністю замінена більш складним і практичним типом ЕХЛ зі співреагентом.
2. Метод ЕХЛ може застосовуватись для аналізу рідин в сферах біології, медицини, екології, фармації, тощо. Комерційні аналітичні ЕХЛ системи широко використовуються в галузі клінічної діагностики, тестування харчових продуктів, моніторингу навколишнього середовища, виявлення біологічних бойових агентів та для інших задач в науці та індустрії. ЕХЛ аналізатори використовуються для визначення багатьох аналітів, включаючи амінокислоти, біомаркери раку, іони важких металів, антитіла COVID-19, та інші.
3. Однією із основних тенденцій ЕХЛ досліджень є використання НЧ в якості люмінофорів, для модифікації поверхні електродів. Наукові дослідження щодо застосування наноматеріалів у сфері електрохімічного аналізу мотивуються потенційними перевагами покращення чутливості та стабільності аналітичних систем і розширення переліку аналітів.
4. НК перовскітів є перспективними матеріалами для ЕХЛ досліджень через їх сильну люмінесценцію та можливість налаштування оптичних та

електрофізичних характеристик. Незважаючи на наявність відносно невеликої кількості прикладів застосування наночастинок перовскітів в ЕХЛ системах, все ще потребується подальше систематичне вивчення стабільності перовскітних матеріалів, їх здатності виявляти різні класи аналітів, а також з'ясування відповідних ЕХЛ механізмів цього типу наноматеріалів.

5. Застосування для ЕХЛ досліджень наночастинок отриманих хімічними методами має недоліки які можуть впливати на якість та відтворюваність результатів. Для виключення недоліків які пов'язані з використанням речовин в процесі хімічного синтезу, а також для підвищення чистоти поверхні НЧ та відтворюваності процесу синтезу нанокристалів, можуть бути використані лазерні методи отримання наноматеріалів, оскільки використання прекурсорів не потребується в процесі синтезу. Формування НК методом імпульсної лазерної абляції має високий рівень відтворюваності, є економічно ефективним та універсальним підходом. На даний час, дослідження які присвячено лазерному синтезу НК з багатоконпонентних кристалічних матеріалів, в тому числі перовскітів, знаходяться на зародковому стані та обмежуються ліченими науковими працями.
6. Морфологія поверхні на нано- та мікрорівні є визначальним фактором для механічних, змочувальних, хімічних, та електрофізичних властивостей електродів для електрохімічних аналітичних систем. Слід зазначити, що використання ЛППС структур в дослідженнях, дотичних до електроаналітичних вимірювань, на даний час обмежене лише кількома роботами по активації поверхні електропровідних алмазних електродів, хоча потенціал застосування ЛППС структур є дуже високим. Застосування електродів модифікованих ЛППС мають перспективу покращення швидкості проходження ЕХЛ реакцій та впливу на кінетику ЕХЛ реакції поблизу поверхні робочого електроду.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

2.1. Методи отримання наноструктур

У роботі були досліджені наступні наноматеріали та наноструктури:

1. Неорганічні НК галогеніду свинцю CsPbBr_3 зі структурою перовскіту отримані хімічним методом LARP;
2. НК зі структурою гранату та перовскіту отримані методом імпульсної лазерної абляції в рідинах;
3. Лазер-індуковані періодичні поверхневі структури сформовані за допомогою пікосекундних та фемтосекундних лазерних імпульсів на поверхні електродів зі скловуглецю та неіржавної сталі.

2.1.1. Формування нанокристалів CsPbBr_3 методом LARP

Насьогодні досягнуто значного прогресу в методах синтезу НК перовскітів з контрольованою формою наступними підходами: від об'ємного матеріалу до наноматеріалу, нагрівання, осадження та «in-situ» синтезу [75]. Параметри, які необхідно враховувати під час синтезу НК перовскітів, з точки зору їх потенційного застосування в електрохімічних аналітичних системах, це: елементний склад, стабільність, електричні та оптичні властивості [27]. Для синтезу наноматеріалів зі структурою перовскіту, для їх подальших досліджень в електрохімічних системах, найчастіше використовувалися два методи: hot-injection [34 - 37,39,47,49,50] та LARP [33,40,44,46,53,76]. Використовуючи методи hot-injection та LARP, можна синтезувати НК перовскітів з цікавими для ЕХЛ оптичними властивостями, яких можна досягти, змінюючи співвідношення початкових прекурсорів та параметрів процедури синтезу. Обидва методи пов'язані з використанням прекурсорів, які розчиняються або розкладаються в розчинниках при низьких або високих

температурах і утворюють монодисперсні нанокристали у «вільних» колоїдних станах, що важливо для модифікації електродів для ЕХЛ вимірювань. У цій роботі, для синтезу НК CsPbBr_3 , було вирішено застосувати метод LARP, через його простоту, швидкість та доступність.

Технологія LARP є універсальним, зручним і недорогим підходом для синтезу галогенідних перовскітних наноструктур. Формування НК перовскітів здійснюється за кілька секунд шляхом змішування розчину прекурсору, що складається з полярного розчинника, прекурсорів перовскітів та органічних лігандів, з неполярним розчинником при інтенсивному перемішуванні при кімнатній температурі, без нагрівання або забезпечення захисної атмосфери. Методика LARP базується на великій різниці в розчинності прекурсору, такого як галогеніди цезію CsX або органічні молекули, зокрема галогеніди метиламонію і галогеніди формамаідмонію і PbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) у їх «хороших» (наприклад, диметилформамаід, етилацетат або γ -бутиролактон) і «поганих» (наприклад, толуол, хлороформ або ацетон) розчинниках. «Погані» розчинники викликають перенасичення і, таким чином, починають нуклеацію та подальше зростання НК у присутності олеїнової кислоти та амінових лігандів. При цьому, амінові ліганди, такі як *n*-октиламін або октадециламін, контролюють кінетику кристалізації та в основному сприяють контролю розміру утворених НК, тоді як олеїнова кислота пригнічує ефекти агрегації та забезпечує колоїдну стабільність НК. В результаті застосування LARP технології, можливо синтезувати монодисперсні нанокристали переважно кубічної форми з довжиною ребра 5 - 35 нм (залежно від умов реакції) у «вільному» колоїдному стані [30,33,40,44,46,53, 76 - 80].

Відповідно до описаного синтезу НК CsPbBr_3 методом LARP [81] були використані наступні реактиви: бромід свинцю (II) (PbBr_2 , 99.99%); бромід цезію (CsBr , 99.999%); олеїнова кислота (90%); *n*-октиламін (99%) від «Sigma-Aldrich»; хлороформ (CHCl_3) і диметилформамаід (ДМФ) фірми «Macrochem». Згідно з методикою, 0.1 мМоль броміду цезію (CsBr) і 0.2 мМоль броміду свинцю (PbBr_2)

розчиняли в 5 мл ДМФ (попередньо висушеного) за допомогою ультразвукової обробки. Потім до суміші бромідів металів було додано 20 мкл *n*-октиламіну і 0.5 мл олеїнової кислоти. Таким чином, було отримано прозору безбарвну вихідну суміш прекурсорів. Для отримання стабільного колоїдного розчину нанокристалів перовскітів, 100 мкл вихідної суміші прекурсорів було додано до 10 мл хлороформу при інтенсивному перемішуванні при кімнатній температурі (20 - 25°C). В результаті було отримано колоїдний розчин НК CsPbBr₃ яскравого жовто-зеленого кольору. Люмінесценцію синтезованого колоїдного розчину НК CsPbBr₃ можна легко побачити під УФ-опроміненням ($\lambda \approx 365$ нм) (Рис. 2.1) [82].

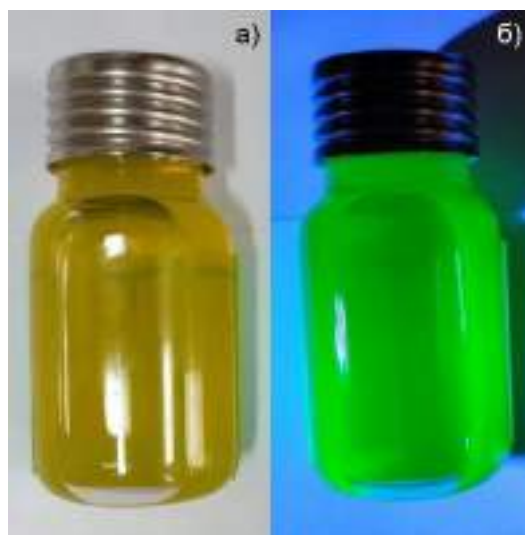


Рисунок 2.1. Колоїдний розчин НК CsPbBr₃ під час опромінення денним світлом (а) та УФ-випромінюванням ($\lambda \approx 365$ нм) (б).

2.1.2. Формування багатокомпонентних нанокристалів методом імпульсної лазерної абляції

Формування НК методом імпульсної лазерної абляції було проведено за допомогою експериментального лазерного комплексу, схему якого зображено на Рис. 2.2. У лазерному комплексі використовувалися наносекундний лазер з діодним

накачуванням «Alphas PULSELAS P-355-100-HP» і волоконний лазерний діод «LDF-45-P». Монокристали в якості мішені було поміщені в кварцову кювету і зафіксовані металевим тримачем. Кювету було заповнено рідким середовищем (хлороформом, толуолом або водним розчином цитрату натрію). Оскільки оптимальна товщина рідини для максимальної продуктивності синтезу між стінкою кювети та поверхнею цільових матеріалів становить 1 – 5 мм, поверхня цільового матеріалу була розташована на відстані 5 мм від прозорої стінки кювети. Лазерний промінь було направлено через прозору стінку кювети на поверхню матеріалів мішені за допомогою дзеркала з покритою стороною та збиральною лінзою з фокусом 60 мм. Оскільки лазерна система працювала без лазерного сканера, використовувався кюветний маніпулятор для переміщення кювети з матеріалом мішені відносно лазерного променя для проведення рівномірної пошарової абляції монокристалів. Поступальний круговий рух кюветного маніпулятора регулювався джерелом живлення (напруга джерела живлення змінювалася від 9 до 11 В, що впливало на швидкість обертання) і був налаштований на обертання по колу діаметром 5 мм.

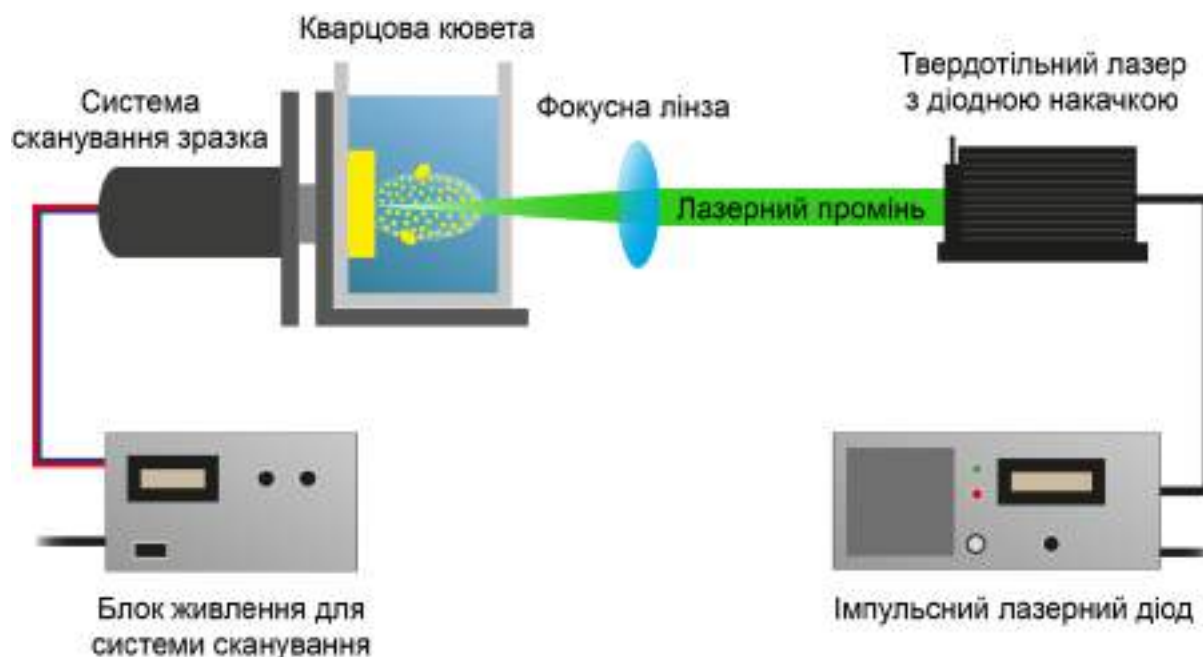


Рисунок. 2.2. Схема лазерного комплексу для синтезу НК методом ІЛАР

2.1.2.1. Цільові матеріали для формування НК методом лазерної абляції

Для дослідження механізмів генерації багатоконпонентних нанокристалів, в якості мішеней використовували монокристали гадоліній-алюмінієво-галієвого гранату, легованого церієм (GAGG:Ce), лютецієвого алюмінієвого гранату легованого церієм (LuAG:Ce), і ітрій-алюмінієво-галієвого гранату легованого церієм (YAGG:Ce).

Монокристали гранату було вирощено з розплавів наступного стехіометричного складу: $Gd_3Al_{2.4}Ga_{2.6}O_{12}:Ce^{3+}$ (0.3 у % Ce) (GAGG:Ce), $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (0.5 у % Ce) (LuAG:Ce), $Y_3Al_{1.25}Ga_{3.75}O_{12}:Ce^{3+}$ (0.3 у % Ce) (YAGG:Ce). Вихідні оксиди Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 мали чистоту не гірше 4N (99.99%). Порошки для вирощування кристалів синтезували методом твердофазної реакції при температурі вище 1600 °C у нейтральній атмосфері протягом 10 годин. Монокристали виготовляли за методикою Чохральського в індукційній нагрівальній печі «OXIDE» (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України). Монокристали гранатів GAGG:Ce і YAGG:Ce, які містили галій, було вирощено з іридієвих тиглів діаметром 60 мм і висотою 60 мм в слабоокислювальній атмосфері. LuAG:Ce було вирощено з вольфрамового тигля діаметром 50 мм і висотою 50 мм в атмосфері Ar + CO. Параметри росту, такі як швидкість витягування та швидкість обертання для кожного з процесів росту, були в діапазоні 1-1.5 мм/год та 10-15 об/хв відповідно. Як кристали-затравки було використано кристалічні фрагменти з кристалографічною орієнтацією, що відповідає (100), з квадратним перерізом 5×5 мм². Для усунення теплового стресу після вирощування, монокристали були охолоджені до кімнатної температури протягом 15 годин, а потім відпалені при температурах вище 1400 °C в атмосфері повітря протягом 10 годин. Одна сторона кожного окремого кристала була відполірована для однорідного руху сфокусованого лазерного променя по поверхні

матеріалу мішені. Зразки кожного вирощеного кристала представлені на Рис. 2.3. Більш детально ріст монокристалів описано в [83 - 85].

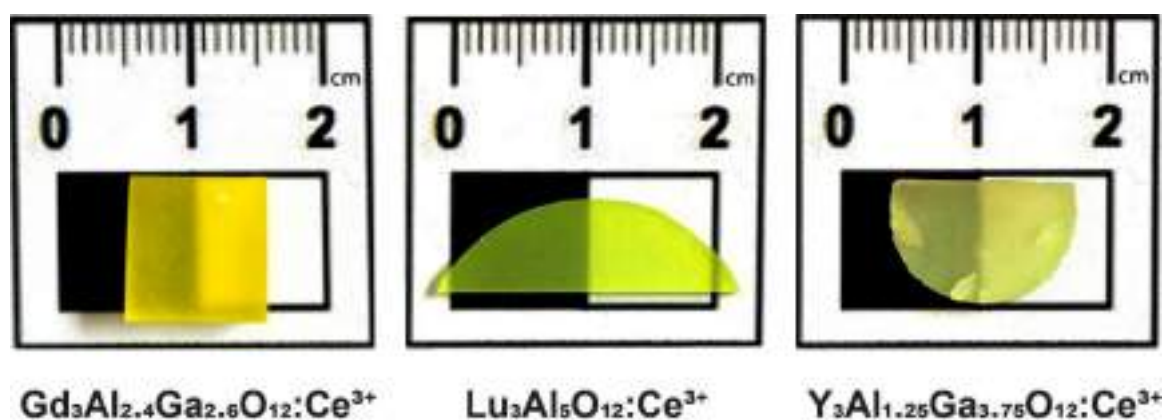


Рисунок. 2.3. Цільові кристали для ІЛАР.

Таблиця 2.1. Параметри цільових кристалів

Монокристал	Температура плавління	Щільність
GAGG:Ce	1850 °C	6.63 г/см ³
LuAG:Ce	2043 °C	6.23 г/см ³
YAGG:Ce	приблизно 1900 °C	до 5.8 г/см ³ (в залежності від концентрації Ga ³⁺)

Для дослідження механізмів лазерного синтезу перовскітних НК було використано монокристал CeAlO₃. Вирощування монокристала CeAlO₃ (Рис. 2.4) було проведено за методом Edge Defined, Film-fed Growth (EFG) в індукційній нагрівальній печі «OXIDE». Кристал був отриманий з вольфрамового тигля з використанням круглого Мо формувача у відновній атмосфері Ar + CO. Більш детально процес виготовлення описано в [86,87].

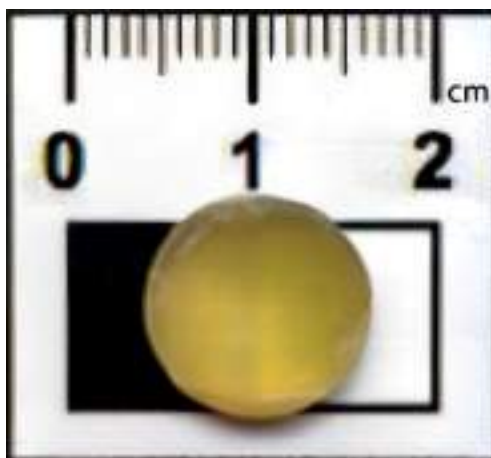


Рисунок 2.4. Фрагмент монокристалу $CeAlO_3$.

2.1.3. Формування лазер-індукованих періодичних поверхневих структур

Для формування ЛППС на поверхнях робочих електродів зі скловуглецю та неіржавної сталі, використовувався лазерний комплекс РН1-20 від «Pharos», що складається з твердотільних лазерних діодів для прокачки активного середовища $Yb:KGW$ та легovanого ітербієм кристалу, на базовій довжині хвилі 1030 нм та з тривалістю імпульсу 266 фс, 500 фс, 1 пс, 10 пс (Рис. 2.5). Для отримання другої та третьої гармонік (515 нм та 355 нм відповідно) застосовувався модулятор гармонік, що був під'єднаний в оптичному шляху послідовно до лазера. Потужність та рівномірність інтенсивності лазерного променя контролювалась вимірювачем потужності «Standa» та швидкодіючим детектором відповідно. Лазерний промінь був направлений в гальвосканер, який контролював його траєкторію руху згідно програми мікроконтролера. До гальвосканера була прикріплена спеціальна F-theta лінза, що дозволяє обробляти зразки великої площі без відхилення від фокусу. В роботі був використаний гальвосканер «ScanCube14» для роботи з $\lambda = 1030$ нм. Зразки у формі диску оброблялись сфокусованим лазерним променем на 3-осьовому XYZ-моторизованому столику. Схему лазерної установки наведено на Рис. 2.5.

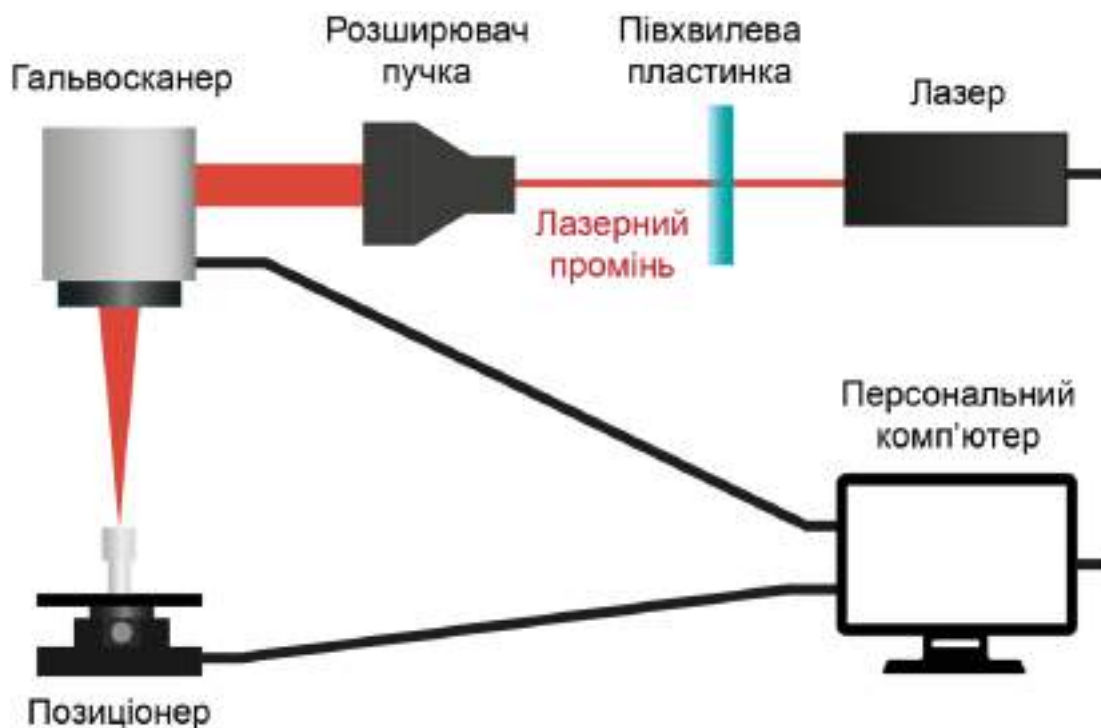


Рисунок 2.5. Схема лазерної системи, що використовувалась для отримання ЛППС на ЕХЛ електродах.

Енергія імпульсів фізично регулювалась атенюатором всередині лазера, який в свою чергу керувався через програмне забезпечення, за допомогою якого також можна налаштувати тривалість імпульсу, частоту генерації імпульсів та потужність. За допомогою дзеркал імпульс спрямовувався на поляризатор ($\lambda/2$), та експандер променя. Після експандера, промінь спрямовувався у гальвосканер, котрий спрямовував імпульс на точки, котрі задаються в програмному забезпеченні «LaserDesk», за допомогою якого можна вказати сценарій за яким має працювати гальвосканер. В LaserDesk було створено пару точок шляхом попереднього встановлення таймеру переходу між ними у 0.25 секунди та відстань 30 мкм і далі цю пару було продубльовано до утворення матриці. Також важливим елементом гальвосканера є F-theta лінза, котра є системою лінз, що фокусують будь-які промені у фокальній площині (тобто промені, що знаходяться під різними кутами) інакше б промені фокусувались на різній відстані відносно зразку і це призводило

б до отримання різних структур для одного й того самого режиму. Електроди зі скловуглецю та неіржавної сталі були поміщені на фокусній відстані від лінзи $f = 10.5$ см. Детальні параметри лазера висвітлено у Табл. 2.2.

Таблиця 2.2. Оптичні характеристики лазера «Pharos» PH1-20

Тривалість імпульсу	190 фс – 20 пс (регульована тривалість)
Максимальна енергія імпульсу	2 мДж
Вихідна потужність	20 Вт
Частота імпульсів	1 кГц – 1 МГц (регульована частота)
Довжина хвилі	1030 нм
Діаметр променя	11.5 мкм

2.2. Методи характеристики наноструктур

Для характеристики отриманих наноструктур були застосовані наступні методи:

- Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), швидке перетворення Фур'є у вибраній області;
- Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ);
- Атомно-силова мікроскопія (АСМ);
- УФ-Вид спектроскопія (поглинання та люмінесценції);
- Вимірювання часу загасання люмінесценції;
- Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є;
- Рентгеноструктурний аналіз (РСА);
- Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС).

Для отримання інформації про морфологічні властивості НК та зображення дифракції у виділеній області, було використано метод просвічувальної електронної мікроскопії за допомогою PEM-125 від «Selmi», що працює на 90 кВ (Сумський державний університет, Суми, Україна) та TEM Tecnai G2 F20 TMP від «FEI» (Лабораторія нано- та квантової інженерії (LNQE), Ганноверський Університет імені Лейбніца, Ганновер, Німеччина).

Для отримання інформації про наноморфологічні особливості ЛППС, було використано метод атомно-силової зондової мікроскопії контактним методом. В роботі використовувався «АСМ NT-206» виробництва «Microtestmaschine Co». Для дослідження зразків використовувався зонд «CSC-37» (Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, Україна).

Вимірювання УФ-Вид спектрів люмінесценції та/або поглинання колоїдних розчинів НЧ було проведено за допомогою: двопробеневого спектрофотометра «Shimadzu UV-1900i» (Інститут квантової оптики, Ганноверський університет Лейбніца, Ганновер, Німеччина), флуоресцентного спектрометра «Lumina» від «Thermo Fisher Scientific» ($\lambda_{ex} = 380$ нм), двопробеневого спектрофотометра «SPECORD 200» від «Analytik Jena» та спектрофлуорометра «HORIBA FluoroMax Plus». Дослідження фотодеградації НК $CsPbBr_3$ було досліджено за допомогою оптоволоконного спектрометра «QE65000» від «Ocean Optics» із джерелом випромінювання «DT-MINI-2-GS» для вимірювання абсорбції та безперервним лазерним діодним модулем 100 мВт ($\lambda = 405$ нм) для збудження флуоресценції (Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, Україна).

Дані про згасання люмінесценції було отримано за допомогою пікосекундного спектрофлуориметру «Fluotime 200» від «PicoQuant» (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, Україна) з використанням пікосекундного лазерного модуля з $\lambda = 379$ нм, з функцією відгуку приладу 100 пс.

Інфрачервону спектроскопію з перетворенням Фур'є було проведено за допомогою спектрометра «Spectrum Two» від «Perkin Elmer», (Нижньосаксонський

центр біомедичної інженерії, дослідження та розробки імплантатів, Ганновер, Німеччина). Бази даних «John Wiley & Sons, Inc. «SpectraBase» та Merck «IR Spectrum Table» використовувались для характеристики вимірних Фур'є-інфрачервоних спектрів.

Щоб виявити кристалічну структуру згенерованих лазером НЧ, було проведено рентгеноструктурний аналіз за допомогою дифрактометра «Bruker D8 Advance XRD» (випромінювання Cu-K α з довжиною хвилі 1.5406 Å) (Інститут фізичної хімії та електрохімії, Ганноверський університет Лейбніца, Ганновер, Німеччина). Вимірювання проводилися в геометрії Бреґґа-Брентано в діапазоні 2 Theta від 4° до 70° (0.01° на крок і 2 секунди на крок) у повітрі при кімнатній температурі. Перед вимірюваннями зразки порошку наносили на носій зразка (кремній) за допомогою етанолу. Еталонний шаблон із кодом колекції ICSD 72558 кристалічної сполуки використовувався для ідентифікації присутності фаз матеріалу.

Для отримання інформації про елементний склад поверхні НК було використано рентгенівську фотоелектронну спектроскопію за допомогою «PHI Versa Probe III Scanning ESCA» (Лабораторія нано- та квантової інженерії, Ганноверський Університет імені Лейбніца, Ганновер, Німеччина).

2.3. Методи модифікації поверхні робочих електродів функціональними плівками

Використання різних НЧ флуоресцентних матеріалів для функціоналізації електродів для електрохімічних вимірювань широко використовується для підвищення їх аналітичної продуктивності [1,24]. ЕХЛ аналіз може бути вдосконалено за допомогою модифікації електродів функціональними структурами шляхом їх інкорпорації у полімерні тонкі плівки. Цей підхід має великий потенціал

для розробки дешевих та надійних аналітичних ЕХЛ сенсорів придатних для багаторазового використання.

Зазвичай в якості робочих електродних матеріалів для ЕХЛ використовують золото, оксид олова індію (англ. indium tin oxide, ІТО), графіт або скловуглець (СВ) [12]. Але згідно з розглянутими публікаціями, скловуглець у формі об'ємного матеріалу є найбільш придатним матеріалом для ЕХЛ вимірювань, а також для модифікації за допомогою НЧ через його відповідні фізичні та хімічні властивості [33,34,37 – 47,49,51 - 54,76].

У випадку дослідження ЕХЛ з НК із структурою перовскіту, їх осадження на поверхні електроду відіграє вирішальну роль у підвищенні стабільності НК у полярних середовищах, особливо у водних розчинах. Існує два найпоширеніші методи отримання функціональних тонких плівок із НЧ для ЕХЛ вимірювань: метод spin-coating та drop-casting (укр. крапельного нанесення покриття). Метод drop-casting (Рис. 2.6а) складається з двох етапів: осадження краплі рідкого розчину, що містить суспензію НЧ, і висушування поверхні від розчинника [88]. Технологія spin-coating включає наступні етапи: нанесення колоїдного розчину змішаного з полімером або без полімеру, обертання поверхні електрода та сушіння (Рис. 2.6б) [89]. Незважаючи на зовнішню схожість цих методів, метод spin-coating дозволяє отримувати рівномірні тонкі плівки товщиною в декілька мікро- або нанометрів і рівномірним розподілом НЧ по поверхні електрода, в залежності від параметрів формування плівок. Через переваги методу spin-coating, для формування функціональних плівок з CsPbBr_3 було використано саме цей метод. У роботі використовувався spin-coater власного виробництва (Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, Україна).

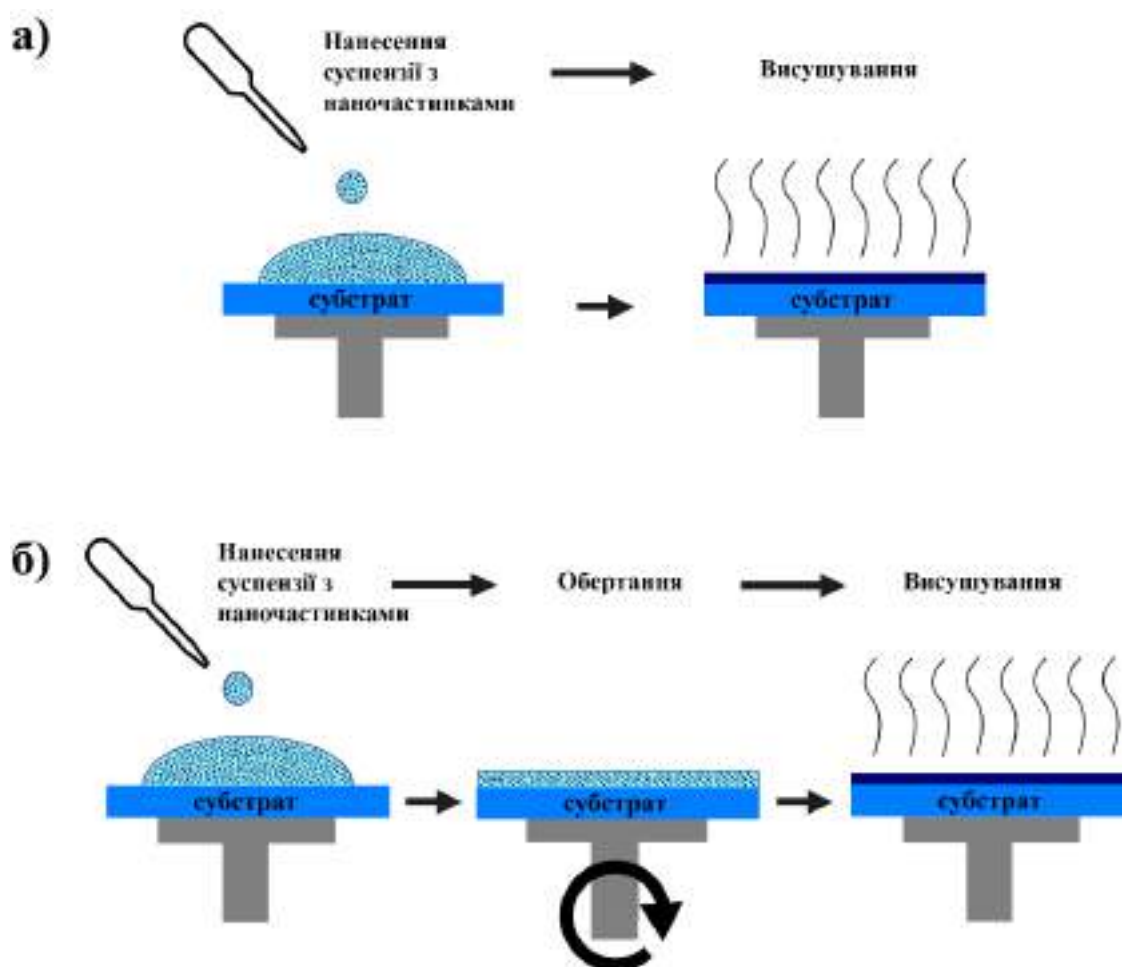


Рисунок 2.6. Схеми методів модифікації поверхні робочого електроду: (а) *drop-casting*; (б) *spin-coating*.

2.4. Електрохімічна аналітична система

Електрохімічні та ЕХЛ вимірювання у роботі було проведено за допомогою комплексу «ЕЛАН-3d». Комплекс «ЕЛАН-3d» реалізує методику циклічної вольтамперометрії. Комплекс забезпечує наступні функції, які необхідні для проведення ЕХ та ЕХЛ досліджень, а саме: потенціостатування трьохелектродної комірки; одночасне вимірювання емісії фотонів світла та струму, який проходить через робочий електрод, з прив'язкою до сигналу збудження, тобто потенціалу робочого електроду відносно до потенціалу розчину.

На основі параметрів експерименту (полярність потенціалу що прикладається до робочого електроду; кількість циклів розгортки; швидкість розгортки потенціалу; та ін.), що встановлюються за допомогою програмного забезпечення, на персональному комп'ютері, генерується програма розгортки потенціалу робочого електроду в часі. Програма надходить до плати вводу та виводу інформації, перетворюється на аналоговий сигнал та через аналоговий вихід подається на вхід потенціостату, який подає на електродну систему потенціал з заданими параметрами та здійснює потенціостатування. Управління потенціостатом та комутація виходів на електроди здійснюється потенціостатом при отриманні інформації через цифрові виходи від плати вводу та виводу. Одночасно з передаванням даних, які керують потенціалом робочого електроду, здійснюється оцифрування та запис сигналу ЕХ струму через робочий електрод і фотоструму через фотоелектронний помножувач (ФЕП). Структурну схему комплексу «ЕЛАН-3d», який використовувався у роботі, наведено на Рис. 2.7.

Структура ЕХЛ комплексу забезпечує наступні функції, що необхідні для ЕХЛ та ЕХ вимірювань: потенціостатування комірки, вимірювання інтенсивності світла та струму, що протікає через рідину в електрохімічній комірці, разом з їх прив'язкою до потенціалу робочого електроду відносно до потенціалу розчину. Для забезпечення більшої функціональності ЕХЛ комплексу, забезпечується можливість контролю роботи допоміжного електрода і електрода порівняння. Опція відключення допоміжного електрода дає можливість вимірювання рівноважного потенціалу робочого електроду. А можливість відключення електрода порівняння дозволяє знизити ризик виходу з ладу електроніки потенціостату під дією статичної електрики, оскільки електрод порівняння підключений до підсилювача з високим опором. Подібні ситуації можуть виникати під час маніпуляцій з електродами або вмістом електрохімічної комірки.

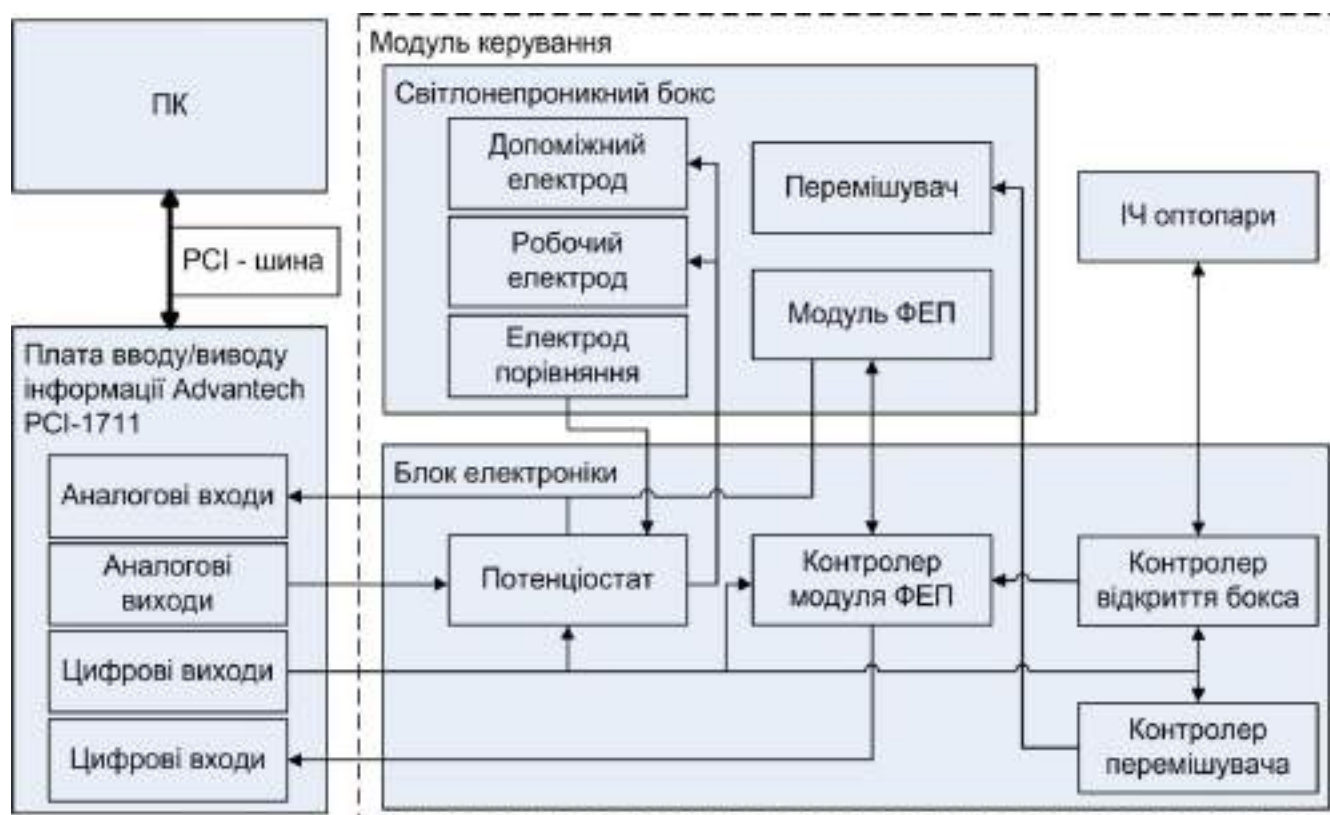


Рисунок 2.7. Структурна схема комплексу ЕХЛ-аналізатора «ЕЛАН-3d»

Реєстрація оптичного сигналу в системі здійснюється за допомогою модуля ФЕП «Н5784-20» фірми «Hamamatsu», який працює в діапазоні довжин хвиль 300 – 920 нм. Особливостями цього ФЕП є низька споживана потужність, висока чутливість, мініатюрність, наявність вбудованого джерела високовольтного живлення та перетворювача фотострум-напруга, легкість встановлення та контролю. Особливістю ЕХЛ комплексу ЕЛАН-3d є наявність світлозахисного боксу, в якому розміщується кварцова електрохімічна комірка в спеціальній системі кріплення, роз'єми для підключення електродів комірки, модуль ФЕП на рухомий підставці, система газопроводів для підведення захисної аргонної атмосфери в комірку. Через високу вартість модуля ФЕП та його високу чутливість до зовнішнього випромінювання, в ЕХЛ комплексі ЕЛАН-3d передбачені засоби захисту від нештатного режиму експлуатації ФЕП без використання світлонепроникного боксу. Захист ФЕП виконано за допомогою схеми контролю

положення кришки боксу на базі оптичних детекторів, яка вимикає модуль ФЕП під час відкриття світлонепроникного боксу. З метою захисту від деструктивної дії зовнішнього випромінювання, коли фотоприймач не експлуатується, ФЕП модуль обладнаний захисним пелюстковим затвором, який забезпечує закриття фотокатода ФЕП. Подібна модифікація дає змогу контролювати фоновий струм ФЕП без необхідності вилучення зразка із світлонепроникного боксу, і є важливою функцією контролю характеристик роботи модуля ФЕП.

Комплекс ЕЛАН-3d надає можливість роботи з трьохелектродною електрохімічною коміркою, здійснювати поляризацію допоміжного електрода в діапазоні ± 10 В, а також струмом до 10 мА, із забезпеченням дискретизованої зміни потенціалу в 1 мВ. Використання чутливих операційних підсилювачів з МОП-транзисторами на вході забезпечує вимірювання аналітичного сигналу струму, що проходить через електрохімічну комірку, від 1 пА. Підсилювачі дозволяють здійснювати високоточне потенціостатування комірки, що є важливим в ЕХ та ЕХЛ методиках. ФЕП модуль зі струмовою схемою реєстрації оптичного сигналу з інтегрованим пікоамперним операційним підсилювачем та наявністю схеми управління вбудованим джерелом високовольтного живлення дозволяє проводити дослідження оптичного сигналу з динамічним діапазоном до 7 порядків величини (70 дБ), а максимальна чутливість фотокатода досягає значення 78 мА/Вт для випромінювання з довжиною хвилі 680 нм. Ця схема дає можливість дослідження широкого спектру аналітичних реакцій, які супроводжуються як високим, так і слабким рівнем випромінювання оптичного сигналу.

Класична електрохімічна комірка для вимірювання параметрів рідин, складається із двох електродів та розчину фонового електроліту який містить зразок. Один з електродів, який називається протиелекродом, не залежить від властивостей розчину. Другий реагує на цільовий аналіт(и) і, таким чином, називається робочим електродом. Також, для точності вимірювань зазвичай використовується третій електрод – електрод порівняння (Рис. 2.8). Через те, що

кисень пригнічує ЕХЛ реакцію, в комірку подається інертний газ для запобігання потрапляння кисню який негативно пливає на формування ЕХЛ сигналу. У роботі для ЕХЛ вимірювань, в якості інертної середи, використовувався аргон, який важче за повітря і може успішно витіснити кисень з комірки.

Відповідно до технічних параметрів ЕХЛ аналізатора «ЕЛАН-3d» був розроблений кюветний модуль. Він складається з таких елементів: кварцової комірки, електродотримача, який виконано у вигляді кришки для кварцової комірки, робочого електрода, платиного протиелектроду, додаткового електрода порівняння та двох газопроводів. Все це розміщено в світлозахисному боксі.

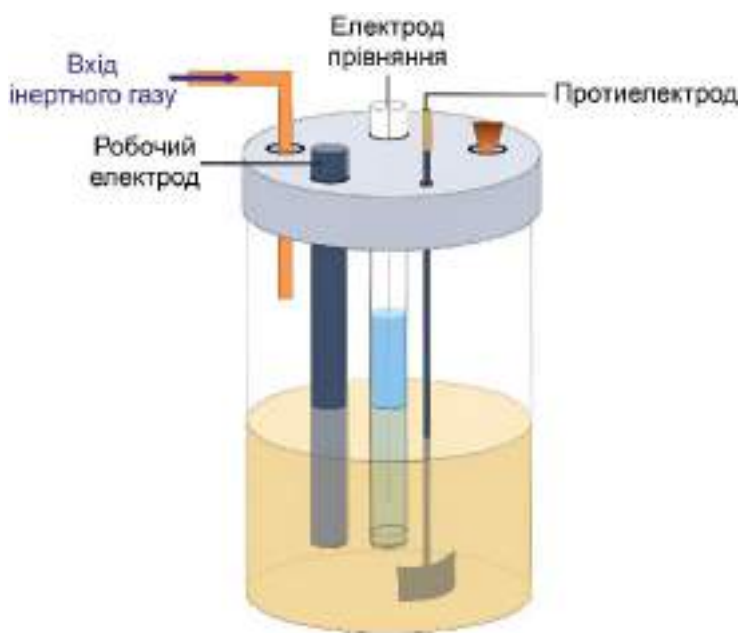


Рисунок 2.8. Схематичне зображення комірки для ЕХ та ЕХЛ вимірювань.

Для розробки ефективних ЕХ та ЕХЛ сенсорів, одне з найважливіших значень мають електроди. У даній роботі використовувались дискові електроди зі скловуглецю, матеріалу який широко використовується в електрохімічних дослідженнях, та нержавіючої сталі – матеріалу який ще не отримав широкого застосування, але є перспективним завдяки його дешевизні. Схему електроду та фото електроду зображено на Рис. 2.9. Перед нанесенням функціональних плівок та

ЛППС робочий електрод очищувався шліф-порошком (Al_2O_3) від продуктів окислення.

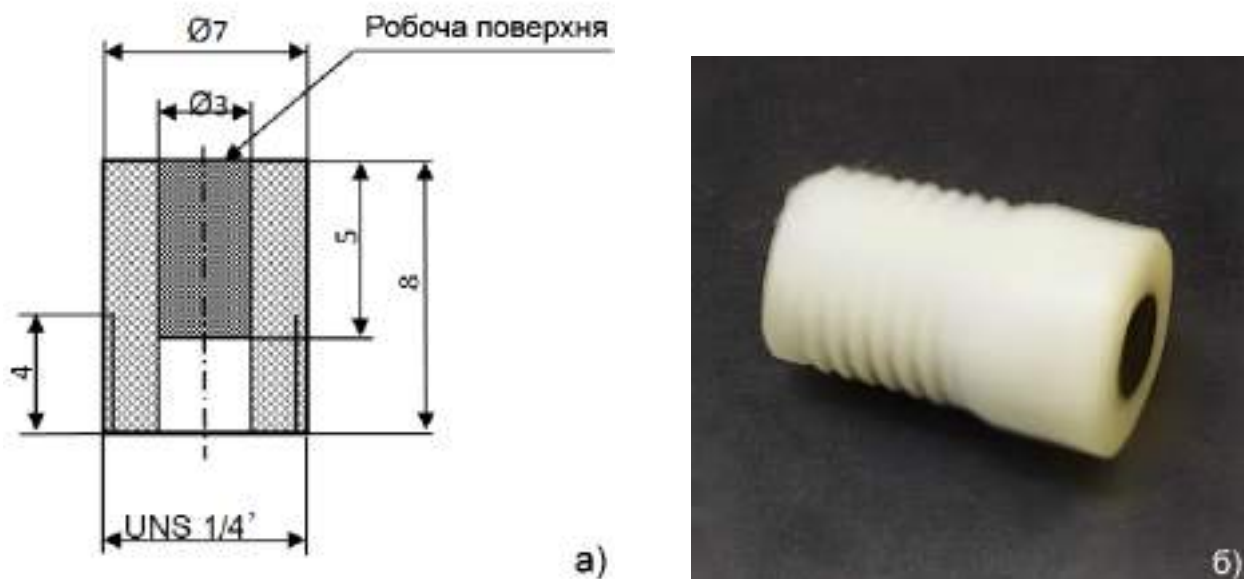


Рисунок 2.9. Схема (а) та зображення (б) скловуглецевого робочого електроду для ЕХЛ досліджень

2.4.1. Вибір рідкого середовища для електрохімічних досліджень

Вибір розчину фонового електроліту має великий вплив на ЕХЛ вимірювання, особливо з використанням НК перовскітів, оскільки склад рідкої середовища може сприяти або негативно впливати на процес електрохімічної реакції або на наноматеріали. Морфологія та стабільність тонких функціональних плівок на електродах в умовах проведення ЦВАМ, включаючи прикладені потенціали та вибраний розчин електроліту з відповідною полярністю, все ще є аспектами які належить дослідити [76].

Під час ЦВАМ, яка є частиною ЕХЛ аналізу, окисно-відновні реакції відбуваються на поверхнях електродів. Цей процес викликає електроліз, який призводить до зміни рН водних розчинів. Такий ефект електролізу необхідно

нейтралізувати, тому необхідні допоміжні буферні розчини електролітів. Для ЕХЛ вимірювань можливе використання як водних розчинів та неорганічних розчинників.

Інтерес до ЕХЛ у водних розчинах полягає в тому факті, що водне середовище є природним для більшості біологічно пов'язаних речовин, що детектуються. Використання НК перовскітів в ЕХЛ аналізі є актуальним завданням, оскільки перовскіти є високогіроскопічними у водному середовищі або середовищі з високою вологістю через їхні характеристики [42]. Реакційна здатність НК перовскітів до вологи та їх швидке розчинення у водному середовищі серйозно обмежує як вивчення їхніх властивостей в умовах, які погіршують їх, так і їх застосування. Як водний допоміжний електроліт для ЕХЛ вимірювань найчастіше використовується фосфатний буферний розчин. Фосфатний буферний розчин можна адаптувати до різних рівнів рН від 5.8 до 7.4 при яких він не може окислюватися при низьких потенціалах до певної точки. Такий водний розчин часто використовують для дослідження практичного застосування ЕХЛ систем.

У цій роботі як допоміжний електроліт для ЕХЛ вимірювань використовувався фосфатний буферний розчин (рН = 6.85), який був приготований шляхом змішування рівних кількостей 0.2 М розчинів гідрофосфату натрію (Na_2HPO_4) і 0.2 М розчинів дигідрофосфату натрію (NaH_2PO_4) у подвійно дистильованій воді.

Для дослідження впливу ЛППС модифікацій на електрохімічні властивості електродних матеріалів використовували розчини, що містять 1 мМ тригідрат гексаціаноферрату (II) калію ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 99\%$) в якості окислювально-відновної пари у 0.1 М фосфатному буфері (рН 6.8).

Висновки до Розділу 2

1. У роботі було застосовано 3 підходи до формування наноструктур для потенційної модифікації робочих електродів для електрохімічних аналітичних систем. Описано методики, засоби, принципи, переваги та недоліки методів.
 - Технологія LARP – найбільш розповсюджена технологія синтезу НК перовскітів яка є універсальним, зручним і недорогим підходом для синтезу галогенідних перовскітних наноструктур. Формування НК перовскітів здійснюється за кілька секунд шляхом змішування розчину прекурсорів, що складається з полярного розчинника, прекурсорів перовскітів та органічних лігандів, з неполярним розчинником при інтенсивному перемішуванні при кімнатній температурі, без нагрівання або забезпечення захисної атмосфери. За допомогою LARP технології було отримано стабільні колоїдні розчини НК CsPbBr_3 які було досліджено та використано для модифікації робочих електродів електрохімічних аналітичних систем.
 - Імпульсна лазерна абляція – фізичний метод генерації НЧ який дозволяє отримувати стабільні наночастинки з чистою поверхнею та новими оптичними та фізико-хімічними властивостями. У роботі було проведено формування НЧ за допомогою наносекундної лазерної системи методом імпульсної лазерної абляції. В якості середовища для лазерного синтезу використовувались хлороформ, толуол та водний розчин цитрату натрію. Для позиціонування монокристалу відносно лазерного променя, використовувався кюветний маніпулятор.
 - Модифікація поверхонь лазер-індукованими періодичними поверхневими мікро- та наноструктурами за допомогою фемтосекундних та пікосекундних лазерних імпульсів – технологія яка вперше була застосована для модифікації робочих електродів для ЕХ та ЕХЛ досліджень в рідинах.

Формування мікро- та наноборозен відбувається через інтерференцію лазерного променя на поверхні матеріалу.

2. Характеризацію отриманих наноструктур було проведено за допомогою наступних методів: Просвічуюча електронна мікроскопія; Скануюча електронна мікроскопія; Атомно-силова мікроскопія; УФ-Вид спектроскопія (поглинання та люмінесценції); Вимірювання часу загасання люмінесценції; Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є; Рентгеноструктурний аналіз; Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.
3. Для нанесення функціональних тонких плівок які містять наночастинки, були використані методи spin-coating та drop-casting. Незважаючи на зовнішню схожість цих методів, метод spin-coating дозволяє отримувати рівномірні тонкі плівки товщиною в декілька мікро- або нанометрів і рівномірним розподілом НЧ по поверхні електроду, в залежності від параметрів формування плівок.
4. Електрохімічні та електрохемілюмінесцентні вимірювання у роботі було проведено за допомогою комплексу «ЕЛАН-3d». Комплекс «ЕЛАН-3d» реалізує методику ЦВАМ. Комплекс забезпечує наступні функції, які необхідні для проведення ЕХ та ЕХЛ досліджень, а саме: потенціостатування трьохелектродної комірки; одночасне вимірювання емісії фотонів світла та струму, який проходить через робочий електрод, з прив'язкою до сигналу збудження. Одним з найголовніших елементів електрохімічної системи – є робочий електрод. Для роботи було вироблено лінійку робочих електродів зі скловуглецю та неіржавної сталі.
5. Вибір розчину фонового електроліту має великий вплив на ЕХЛ вимірювання, особливо з використанням НК перовскітів. Для ЕХЛ вимірювань можливе використання як водних розчинів та неорганічних розчинників. Інтерес до ЕХЛ у водних розчинах полягає в тому факті, що водне середовище є природним для більшості біологічно пов'язаних речовин, що детектуються. У роботі в якості

середовища для електрохімічних вимірювань використовується фосфатний буферний розчин.

РОЗДІЛ 3. НАНОКРИСТАЛИ ПЕРОВСКІТІВ В ЕХЛ

3.1. Застосування нанокристалів CsPbBr₃ в ЕХЛ

Наноматеріали з кристалічною структурою перовскіту викликають великий інтерес через їхні унікальні властивості та кількість можливих застосувань у тому числі і в електроаналітичній хімії. Це зумовлено їх цікавими хімічними та електрофізичними характеристиками та високою квантовою ефективністю фотолюмінесценції [2]. Можливість використання НК перовскітів у ЕХЛ системах все ще є складним завданням через їхню низьку стабільність у полярних розчинниках. Цілями цієї частини роботи є: дослідження морфологічних та оптичних характеристик, а також стабільності НК CsPbBr₃; стабілізація НК CsPbBr₃ за допомогою полімерів та модифікація скловуглецевих робочих електродів; дослідження оптимальних умов отримання ЕХЛ сигналу зі співреагентом. Використання НК перовскітів для модифікації електродів у формі функціональних плівок може дозволити досягти стійкого відгуку ЕХЛ зі співреагентом впродовж багаторазових вимірювань у водних розчинах.

3.1.1. Характеризація нанокристалів CsPbBr₃

Характеризацію НК CsPbBr₃ було проведено за допомогою ПЕМ та УФ-Вид спектроскопії. На Рис. 3.16 зображено результат вимірювань ПЕМ НК CsPbBr₃, отриманих методом LARP. НК CsPbBr₃ мають кубічну морфологію із середнім розміром 27.8 ± 7 нм. Виміряні спектри оптичного поглинання та люмінесценції вихідного колоїдного розчину НК CsPbBr₃ у хлороформі є типовими для галогенідних перовскітів, на яких помітно екситонну смугу ($\lambda_{\text{макс.}} = 483.5$ нм) на низькоенергетичному краю смуги поглинання та вузьку смугу люмінесценції ($\lambda_{\text{макс.}} = 508$ нм, $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 860$ см⁻¹) із середнім Стоксовим зсувом (995 см⁻¹). Останнє, як

правило, є доказом дефектних станів, представлених на поверхні НК, які відіграють роль екситонних пасток [90,91].

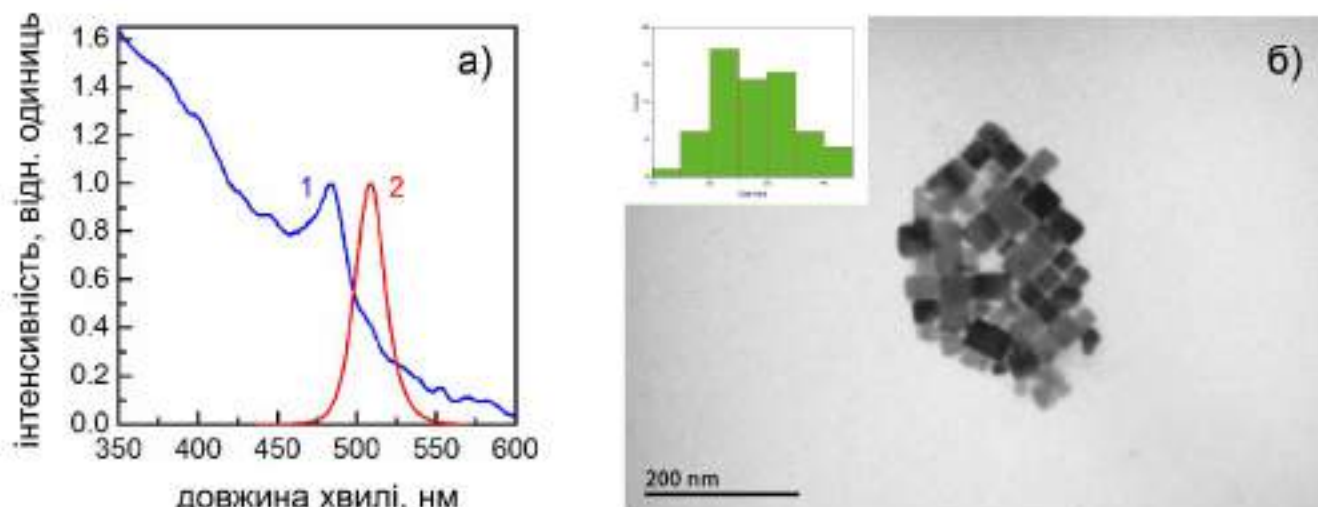


Рисунок 3.1. (а) (1) Спектри поглинання та (2) люмінесценції ($\lambda_{збуд.} = 405$ нм) колоїдного розчину НК $CsPbBr_3$; (б) ПЕМ-зображення НК $CsPbBr_3$ (вставка: розподіл розмірів НК).

Структурна та оптична стабільність НК $CsPbBr_3$ залишається головною практичною проблемою. Є численні повідомлення про те, що взаємодія НК перовскітів зі структурою $CsPbX_3$ з полярними органічними розчинниками (включаючи воду) або ультрафіолетовим опроміненням призводить до розкладання НК, що призводить до гасіння фотолюмінесценції [91].

3.1.2. Стабільність нанокристалів $CsPbBr_3$

Для оцінки стабільності НК $CsPbBr_3$, досліджено залежність оптичних та морфологічних властивостей НК $CsPbBr_3$ від тривалості УФ опромінення ($\lambda_{збуд.} = 405$ нм, $P = 100$ мВт). Після безперервного УФ опромінення протягом 33 хвилин, колоїдний розчин НК $CsPbBr_3$ змінив колір з яскраво-жовтого (вставка на Рис. 3.5а)

на каламутно-білуватий (вставка на Рис. 3.5в). Рис. 3.2 дозволяє стверджувати, що безперервне УФ опромінення колоїдного розчину НК CsPbBr_3 призводить до зменшення інтенсивності та зміщення максимуму люмінесценції в блакитну область спектру, а також до зсуву максимуму поглинання. Зрушення в спектрі поглинання також пов'язане зі зменшенням розміру НК через їх деградацію. Зменшення ефективності фотолюмінесценції при впливі УФ опромінення зазвичай пояснюється утворенням більшої щільності безвипромінювальних станів захоплення заряду на поверхні та всередині НК CsPbBr_3 [92]. Слід зазначити, що подібна поведінка спектру люмінесценції також була виявлена для НК CsPbBr_3 під час зберігання у хлороформі без додаткових факторів впливу [93], але часовий масштаб у цьому випадку був набагато більшим, демонструючи подібні результати після 14 днів.

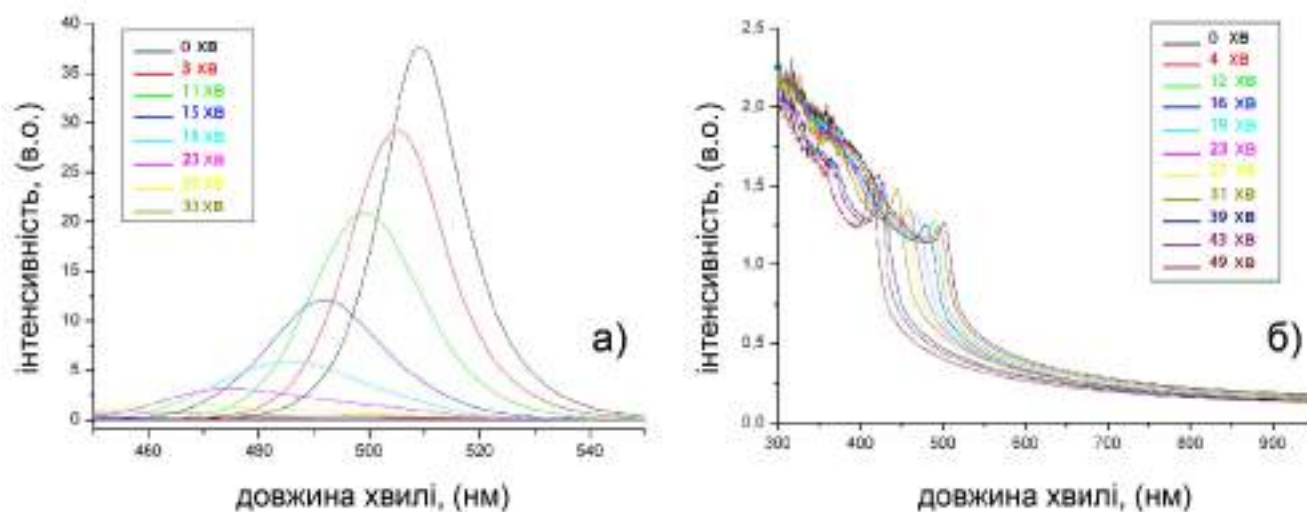


Рисунок 3.2. Трансформація УФ-Вид спектрів люмінесценції (а) та поглинання (б) НК CsPbBr_3 в залежності від тривалості УФ-опромінення.

Детальний аналіз положень та амплітуд піків у спектрах люмінесценції та поглинання наведено на Рис. 3.3 та Рис. 3.4. Слід зазначити, що незважаючи на швидкий спад інтенсивності люмінесценції (Рис. 3.3а), амплітуда піку поглинання

поступово зростає (Рис. 3.3б). Це вказує на збільшення поперечного перерізу поглинання отриманих НК перовскітів під час УФ опромінення. У процесі зростання піку поглинання під час УФ опромінення можна виділити 3 стадії. Протягом перших 15 хвилин опромінення, величина поглинання помітно не змінюється (у той час як пік довжини хвилі демонструє синє зміщення). Подальше УФ опромінення колоїдного розчину НК CsPbBr₃ призводить до поступового збільшення піку поглинання. Нарешті, нахил кривої піку поглинання в залежності від часу опромінення знову зменшується, вказуючи на «процеси насичення». Ця поведінка добре апроксимується ($R^2 = 0.98$) сигмоїдальною кривою, яка зазвичай використовується для характеристики переходу системи від початкового стану A_1 до кінцевого стану A_2 під впливом певної тривалості впливу:

$$A = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + (t/t_0)^p}. \quad (3.1)$$

Загальне збільшення поглинання, що спостерігається в експерименті, становить $\sim 30\%$.

Синій зсув у положенні спектральних піків поглинання та люмінесценції відбувається майже синхронно та лінійно щодо часу УФ опромінення, а час опромінення 35 хвилин відповідає зсуву у приблизно 60 нм (Рис. 3.4).

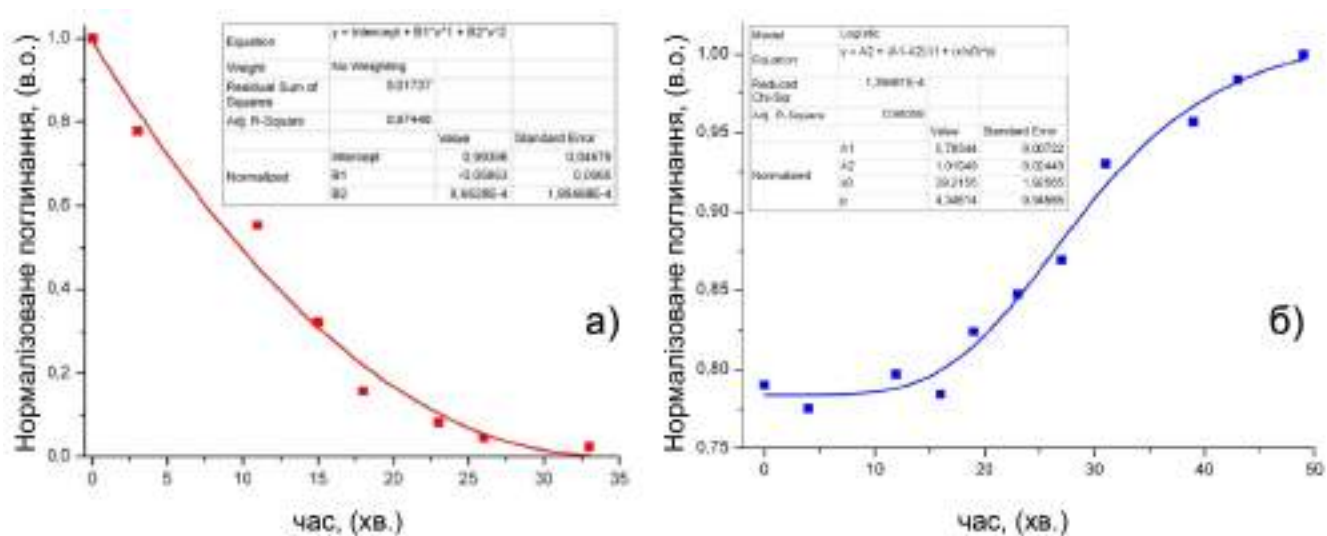


Рисунок 3.3. Залежність (а) нормованої пікової інтенсивності флуоресценції та (б) нормованого пікового значення поглинання колоїдного розчину НК CsPbBr_3 від тривалості УФ опромінення

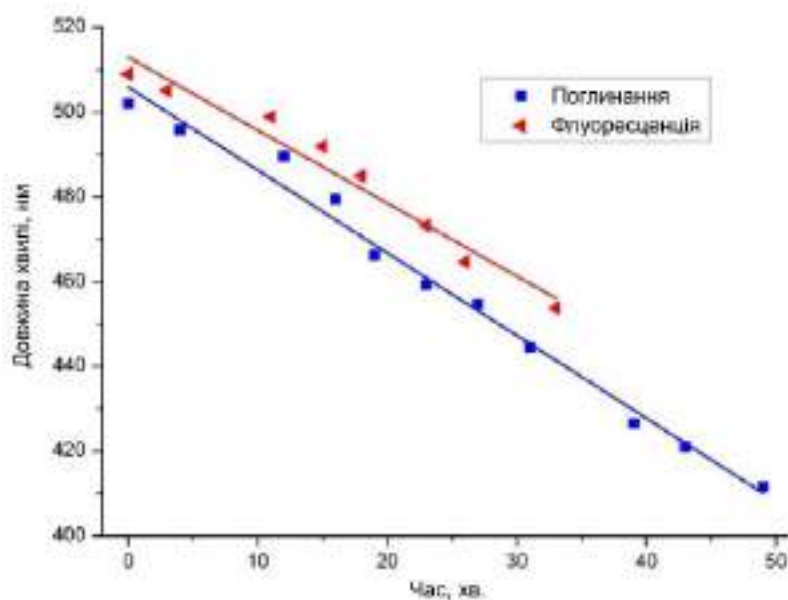


Рисунок 3.4. Залежність довжини хвилі піку поглинання (квадрати) та флуоресценції (трикутники) колоїдного розчину НК CsPbBr_3 від тривалості УФ-опромінення

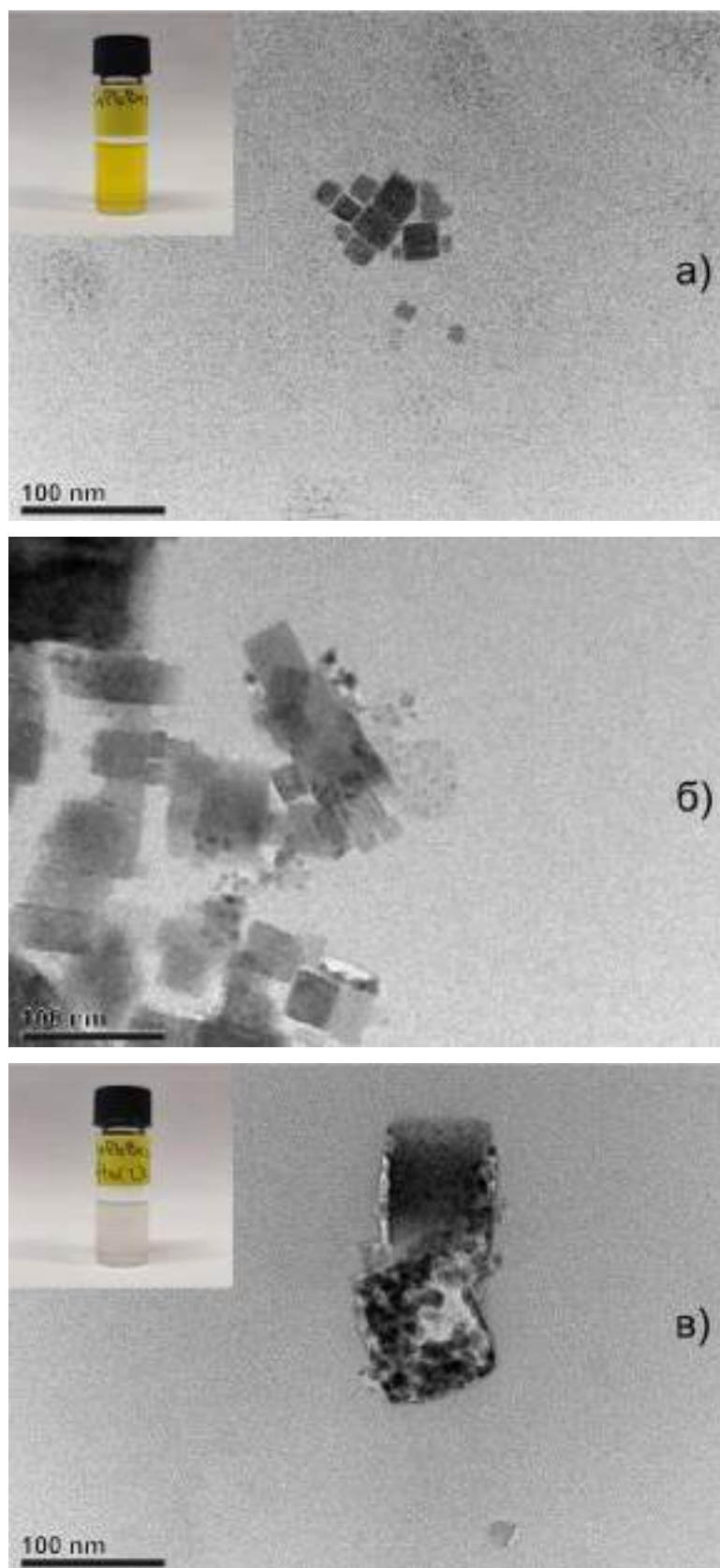


Рисунок 3.5. ПЕМ зображення НК CsPbBr₃ до (а) та після УФ опромінення тривалістю 8 хв (б) та 33 хв (в) (вставка: зображення колоїдного розчину).

ПЕМ зображення НК CsPbBr_3 після УФ опромінення (Рис. 3.5б, 3.5в) демонструють наявність процесу фотодеградації структури НК CsPbBr_3 . На Рис. 3.5б, після УФ опромінення тривалістю 8 хвилин, спостерігається часткове розкладання НК. На Рис. 3.5в, після УФ опромінення тривалістю 33 хвилини, спостерігається розкладання НК з подальшим утворенням агломератів НК меншого розміру (порядку 10 нм, що відповідає діапазону квантового розміру для НК CsPbBr_3 [94]). Дещо подібні перетворення спостерігалися для НК CsPbI_3 під впливом видимого світла [92] та НК CsPbBr_3 під дією високоенергетичного електронного опромінення, яке включало стимульовану електронами десорбцію Br і відновлення Pb^{2+} до Pb^0 [95].

3.1.3. Модифікація поверхні робочого електроду з використанням НК CsPbBr_3

Досліджено методику стабілізації НК CsPbBr_3 полімерними сполуками. Спочатку, в якості полімеру що стабілізує, було вирішено використовувати полівінілбутираль (ПВБ), розчинений в етанолі. Але, експеримент показав, що етанол, як полярний розчинник, навіть у відносно маленькій кількості негативно впливає на люмінесценцію перовскітів і призводить до агрегації НК в мікрокластери, що помітно на Рис. 3.6а.

Під час досліджень, було обрано альтернативний стабілізуючий полімер поліметилметакрилат (ПММА), через його здатність розчинятися в хлороформі та відсутність негативних явищ під час змішування з колоїдними розчинами, таких як агрегація, осадження та гасіння люмінесценції. Вибір ПММА також пояснюється тим, що ПММА добре розчиняється в хлороформі, і така система НК/полімер виключає використання додаткових розчинників. Після змішування колоїдного розчину НК CsPbBr_3 з проміжним розчином ПММА/хлороформу не було помічено негативних явищ, таких як седиментація та агрегація. Колоїдний розчин

продемонстрував яскраве світіння під УФ опроміненням та відсутність видимої агрегації або седиментації НК (Рис. 3.6б).

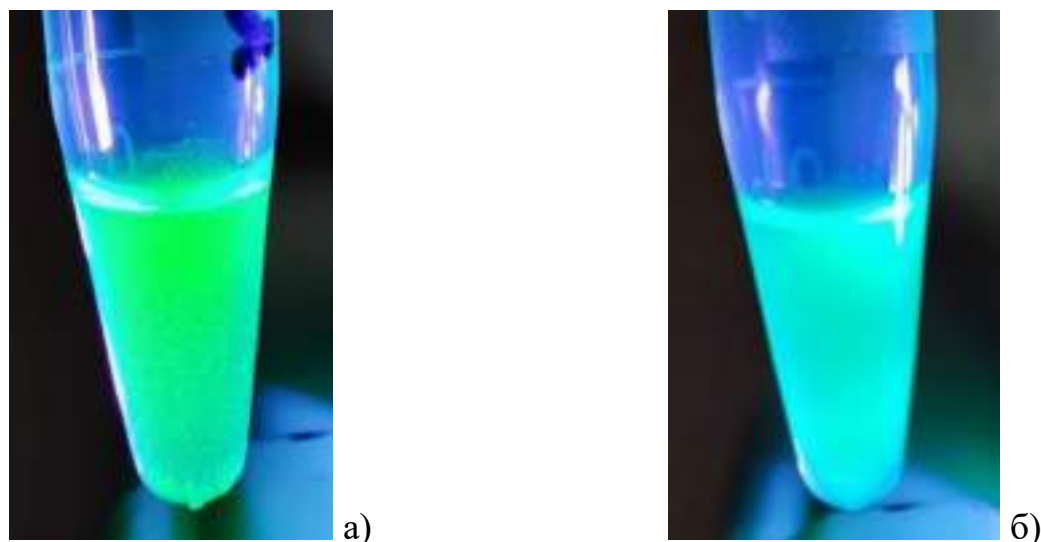


Рисунок 3.6. (а) НК CsPbBr_3 з полімером ПВБ, розчиненому в етанолі, під УФ випромінюванням; (б) НК CsPbBr_3 з полімером ПММА під УФ випромінюванням.

Перед нанесенням колоїдного розчину НК CsPbBr_3 з ПММА на поверхню електроду деякі зразки проміжних розчинів НК/полімер опромінювали протягом 20 секунд УФ випромінюванням світлодіоду з піковою довжиною хвилі 365 нм. Після опромінення, краплю розчину НК CsPbBr_3 / ПММА було нанесено на попередньо відполіровану поверхню скловуглецевого робочого електроду за допомогою технологій spin-coating (швидкість обертання = 2000 об./хв.) та drop-casting з подальшим сушінням у сушильній шафі при температурі 80 °С. Після випаровування розчинника, на поверхні скловуглецевих робочих електродів утворювалися однорідні тонкі плівки, люмінесцентні під УФ випромінюванням (Рис. 3.7). Оскільки під час застосування методу drop-casting, відносно рівномірне розподілення НК на поверхні електроду досягається лише під впливом більш високої температури, для швидкості проведення досліджень та виключення

факторів впливу високої температури, було вирішено в подальших експериментах використовувати електроди модифіковані методом spin-coating.

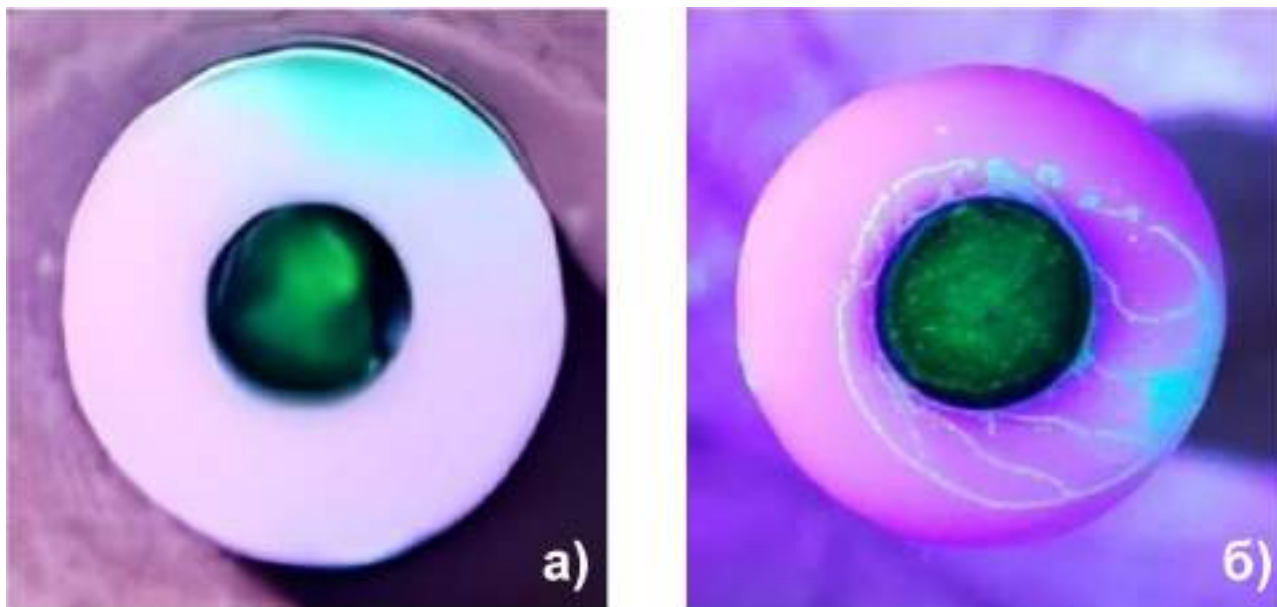


Рисунок 3.7. Скловуглецеві робочі електроди після модифікації методами (а) spin-coating та (б) drop-casting під УФ-опроміненням.

3.1.4. ЕХЛ та ЕХ вимірювання з нанокристаллами CsPbBr₃

ЕХЛ вимірювання були проведені з робочими електродами функціональними плівками з НК CsPbBr₃ нанесеними за допомогою методу spin-coating. Для нанесення тонких плівок використовувались колоїдні розчини НК CsPbBr₃ які були активовані короткотривалим (20 с) УФ випромінюванням та неактивованими УФ випромінюванням. ЕХЛ вимірювання дають інформацію, що ЕХЛ сигнал досягається лише на електроді який модифіковано активованими НК CsPbBr₃. Також, слід зазначити, що залежність струму від потенціалу майже співпадає для обох видів електродів. Вимірювання були проведені у фосфатному буфері в якості фонового електроліту. Фосфатний буферний розчин (рН = 6.85) використовувався як допоміжний електроліт для ЕХЛ вимірювань і був

приготований шляхом змішування рівних кількостей 0.2 М розчинів гідрофосфату натрію (Na_2HPO_4) і 0.2 М розчинів дигідрофосфату натрію (NaH_2PO_4) у бідистильованій воді. ЕХЛ вимірювання було проведено з трипропіламіном в якості співреагенту за допомогою методу циклічної вольтамперометрії з діапазоном розгортки потенціалу від 0 В до 1.8 В, порівняно з еталонним Ag/AgCl . Під час експерименту було помічено, що стабільний сигнал ЕХЛ виникає лише з тонкими плівками НК CsPbBr_3 , які попередньо були опромінені УФ випромінюванням (5W UV LED, $\lambda = 365$ нм, тривалість = 20 секунд) та відсутній з електродом модифікованим НК CsPbBr_3 без попередньої «активації» УФ опроміненням.

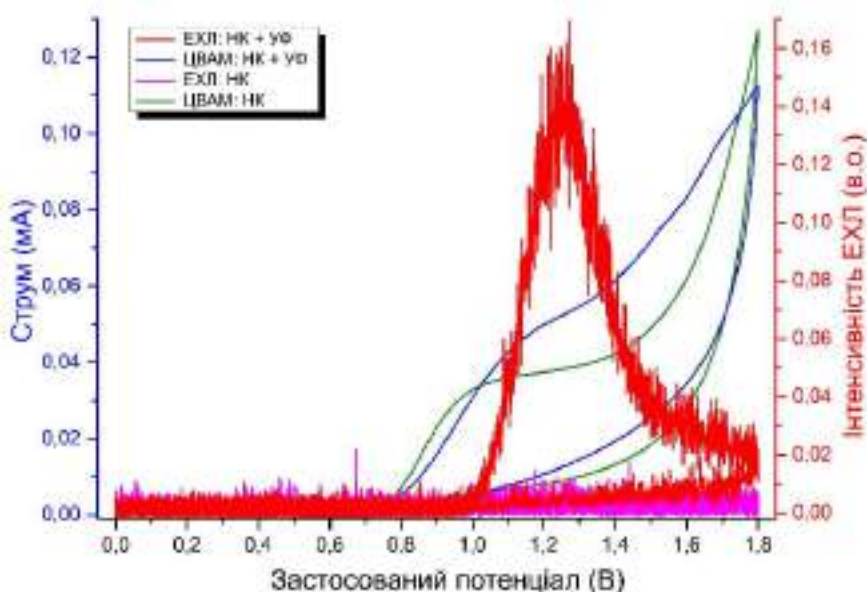
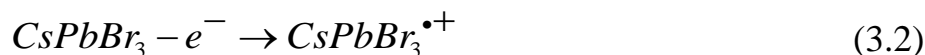
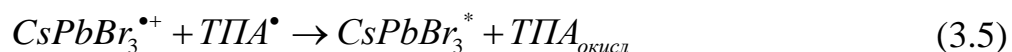


Рисунок 3.8. ЦВАМ та ЕХЛ сигнал НК CsPbBr_3 зі співреагентом ТПА після попереднього УФ опромінення розчину НК CsPbBr_3 + ПММА та без попереднього УФ опромінення.

Можливий механізм ЕХЛ можна описати наступними рівняннями [53]:





, де $CsPbBr_3$ електроокислюються до $CsPbBr_3^{\bullet+}$, а ТПА зазнає електроокислення з утворенням високовідновного радикального проміжного продукту TPA^{\bullet} . Рекомбінація $CsPbBr_3^{\bullet+}$ та TPA^{\bullet} призводить до збудженого стану $CsPbBr_3^*$, який випромінює світловий сигнал.

Підвищення квантового виходу фотолюмінесценції неорганічних НК перовскітів раніше спостерігалось після короткотривалого опромінення видимим світлом [96] і пояснювалось фотовідпалом НК або згладжуванням їхньої поверхні під час процесу фотоактивації, що полягає у видаленні обірваних зв'язків і ненасичених зв'язків. Атоми [97], які можуть діяти як пастки носіїв заряду та центри рекомбінації без випромінювання. У той же час такий фотовідпал зміг привести лише до 2^x -кратного збільшення виходу фотолюмінесценції НК. У цій роботі необроблена плівка $CsPbBr_3$ НК не демонструє помітної ЕХЛ реакції, що робить посилення фотолюмінесценції за допомогою УФ випромінювання сумнівним поясненням, хоча це явище може мати певний внесок у загальний ефект.

У той же час, раніше спостерігалось, що товсті плівки з НК перовскітів можуть демонструвати деяку вимірювану ЕХЛ реакцію на потрійній межі розділу між плівкою, розчином і поверхнею оголеного електрода, коли структура плівки була навмисно подряпана [98]. Ефект був раціоналізований легким доступом ЕХЛ співреагенту до поверхні електрода та частинок НК перовскітів на потрійній межі розділу. Оскільки, у цій роботі були використані тонкі функціональні плівки, ЕХЛ сигнал було досягнуто без пошкодження плівки.

Через те, що основне пояснення фотодеградації НК CsPbBr_3 пов'язане з частковим від'єднанням закріплюючого агента від поверхні НК [92] та враховуючи результати ПЕМ-вимірювань деградації НК перовскітів після УФ-опромінення (Рис. 3.5б, 3.5в), можна припустити, що фотоактивація ЕХЛ сигналу шляхом впливу УФ випромінювання на НК, дозволяє кращий доступ розчину електроліту на НК, що містить реактивні види співреагенту. Ця ідея додатково підтверджується дещо вищим струмом окислення співреагенту на фотоактивованому електроді.

Крім того, було помічено, що деякі НК CsPbBr_3 , імовірно, вимиваються із тонких полімерних плівок на електродах після ЦВАМ та можуть забезпечувати стабільний ЕХЛ сигнал у водному розчині. Вимірювання люмінесценції розчину до та після ЕХЛ вимірювань (Рис. 3.9), а також вимірювання розчину НК після УФ-обробки вказують на вивільнення певних флуоресцентних сполук у фоновий електроліт після окисно-відновних процесів на електроді модифікованому полімерною плівкою з НК CsPbBr_3 . НК вивільнені з тонкої плівки демонструють слабку флуоресценцію з досить широким спектром і положенням піку, що відповідає НК, обробленим УФ-лазером ($\lambda = 405$ нм) протягом 15 хвилин (з Рис. 3.2а).

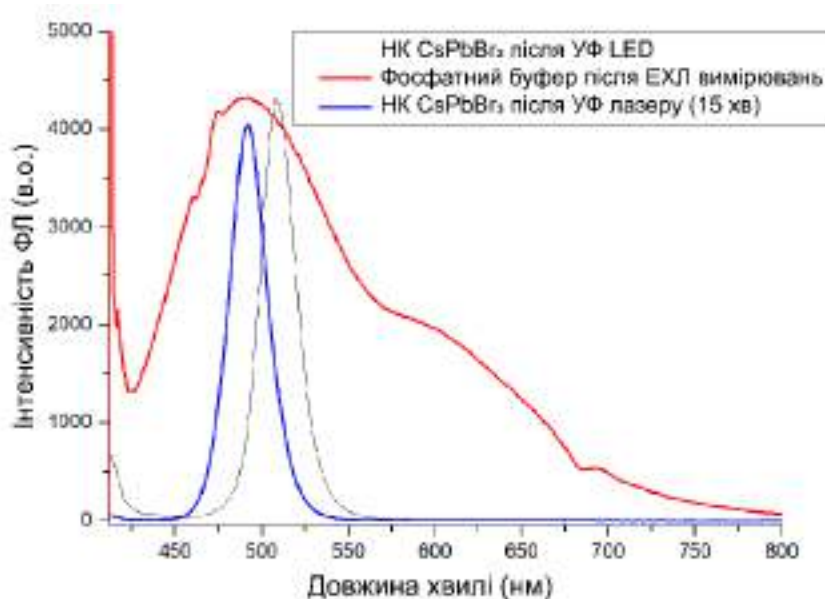


Рисунок 3.9. Спектри люмінесценції колоїдного розчину НК CsPbBr_3 після 15-хвилинного УФ опромінення та розчину фосфатного буферу після ЕХЛ вимірювання з робочим електродом, модифікованим тонкими плівками, що містили активовані НК CsPbBr_3 .

Подальші ЕХЛ вимірювання встановили, що НК CsPbBr_3 у розчині залишаються відносно стабільними та мають інтенсивність ЕХЛ, пропорційну кількості співреагенту в розчині фонового електроліту. Це припущення було перевірено двома підходами:

1. Після ЕХЛ вимірювань з електродом, який модифіковано тонкою плівкою, що містить НК, вимірювання того самого розчину проводилися з чистим електродом без модифікації. У результаті вимірювань було зафіксовано ЕХЛ сигнал, який свідчить про наявність НК CsPbBr_3 у розчині.
2. Також було виміряно спектри люмінесценції колоїдного розчину наночастинок і розчину фосфатного буферу після ЕХЛ вимірювань з модифікованим електродом (Рис. 3.9). При цьому в розчині фосфатного буферу було виявлено пік люмінесценції, подібний до піку люмінесценції колоїдного розчину НК CsPbBr_3 (Рис. 3.2).

Наявність НК CsPbBr_3 у водному розчині фосфатного буферу після ЕХЛ вимірювань є дуже важливою знахідкою через високу нестабільність НК перовскітів у водних розчинах [90,91]. Наразі немає достатніх даних щодо структури НК в отриманому розчині. Можна лише припускати, що, ймовірно, поверхня НК CsPbBr_3 покрита молекулами полімеру та співреагенту ТПА, які запобігають взаємодії НК з молекулами води. Щоб зрозуміти реальну структуру НК CsPbBr_3 і причини їх стабільності у водному розчині, необхідні подальші дослідження. Після аналізу спектру люмінесценції колоїдного розчину НК CsPbBr_3 після ЕХЛ вимірювань (Рис. 3.9), можна зазначити, що пік люмінесценції значно ширший порівняно з вихідним розчином, а також виявляє компоненту червоного зміщення (з $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм), який був відсутній як для вихідного розчину, так і для розчинів під безперервним УФ опроміненням. Велику ширину головного піку можна пояснити як суму піків для НК CsPbBr_3 різного розміру, як показано на Рис. 3.5б, 3.5в. Поява люмінесценції з червоним зміщенням може бути пов'язана з двома різними причинами: одна з них – утворення НК в результаті катіонного обміну [90,92], інша – автозахоплення екситону в результаті деформації структури НК CsPbBr_3 [90,99,100]. Останній варіант видається більш ймовірним, незважаючи на те, що автозахоплення екситонів частіше спостерігається для безсвинцевих НК перовскітів [90,99,100].

3.2. Формування нанокристалів перовскітів методом імпульсної лазерної абляції

НК перовскітів синтезовані хімічними методами мають суттєвий недолік у разі їх застосовувати у біосенсорних системах – це прекурсори, за допомогою яких формуються НК, та які можуть реагувати з аналітами і негативно впливати на результати електрохімічних досліджень рідин. Цей недолік пропонується вирішити застосуванням більш стабільних НК синтезованих лазерними методами, у яких не

застосовуються речовини які «забруднюють» поверхню НЧ. Оскільки процес лазерної генерації НК перовскітів ще не було детально досліджено, у цій частині роботи досліджуються механізми отримання багатокомпонентних НЧ шляхом імпульсної лазерної абляції в рідинах. На основі цих досліджень було вперше (спираючись на відсутність досліджень у відкритих джерелах) успішно проведено лазерний синтез НК CeAlO_3 з монокристалу.

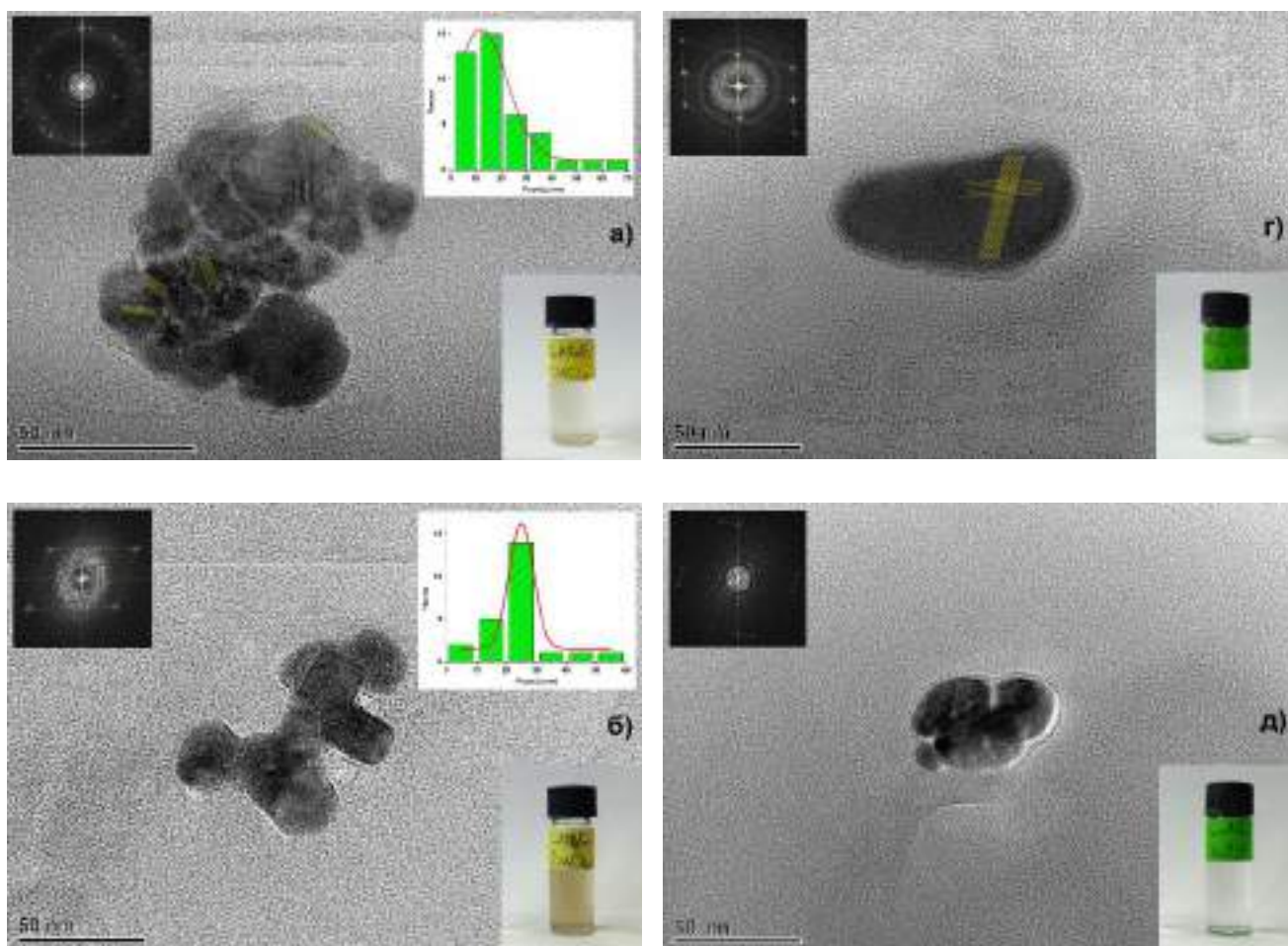
3.2.1. Механізми формування багатокомпонентних нанокристалів методом лазерної абляції

У цій частині роботи було досліджено механізми формування багатокомпонентних НК на прикладі матеріалів з кристалічною структурою гранату. Вибір саме цього типу кристалів обумовлений наявністю монокристалів гранатів з різними параметрами, що дозволяє дослідити процеси та залежності взаємодії лазерного променя з кристалічними структурами з різними характеристиками. Встановлено, як розмір, форма і кристалічна структура НЧ пов'язані з зовнішніми умовами абляції. Цей етап роботи надає важливу інформацію про процес лазерного синтезу наночастинок, яка стане основою для розробки технології генерації багатокомпонентних нанокристалів із необхідними властивостями для застосувань в електроаналітичній хімії.

Для лазерної генерації НЧ з монокристалів гранатів, лазерна установка працювала з наступними параметрами: $\lambda \approx 1064$ нм; $\Delta t \approx 845$ нс; частота повторення ≈ 560 Гц; розмір область променя ≈ 0.203 мм; енергія імпульсу ≈ 212 мкДж (щільність енергії ≈ 1.31 Дж/см²), з вертикальною поляризацією лазерного променя. Для отримання достатньо концентрованих колоїдних розчинів (Рис. 3.10 вставки внизу справа) найбільш відповідним часом синтезу було 30 хвилин. При більшій тривалості ІЛАР, в деяких випадках, отриманий перенасичений колоїдний

розчин може поглинати випромінювання та блокувати лазерний промінь від досягнення поверхні цільових монокристалів.

ПЕМ вимірювання НЧ у колоїдних розчинах було проведено без зниження концентрації (Рис. 3.10). Розрахунковий розподіл НЧ за розміром (Рис. 3.10а, 3.10б, 3.10в) і середній розмір НЧ, утворених у хлороформі, були розраховані на основі отриманих ПЕМ-зображень: 19.8 нм для GAGG:Ce; 24 нм для LuAG:Ce; і 22.4 нм для YAGG:Ce. Спостережувана різниця в середньому розмірі НЧ може бути прямо пов'язана з температурою плавлення монокристалів мішені: чим вища температура плавлення матеріалу мішені (Табл. 2.2), тим більший середній розмір НЧ синтезованих за допомогою ІЛАР.



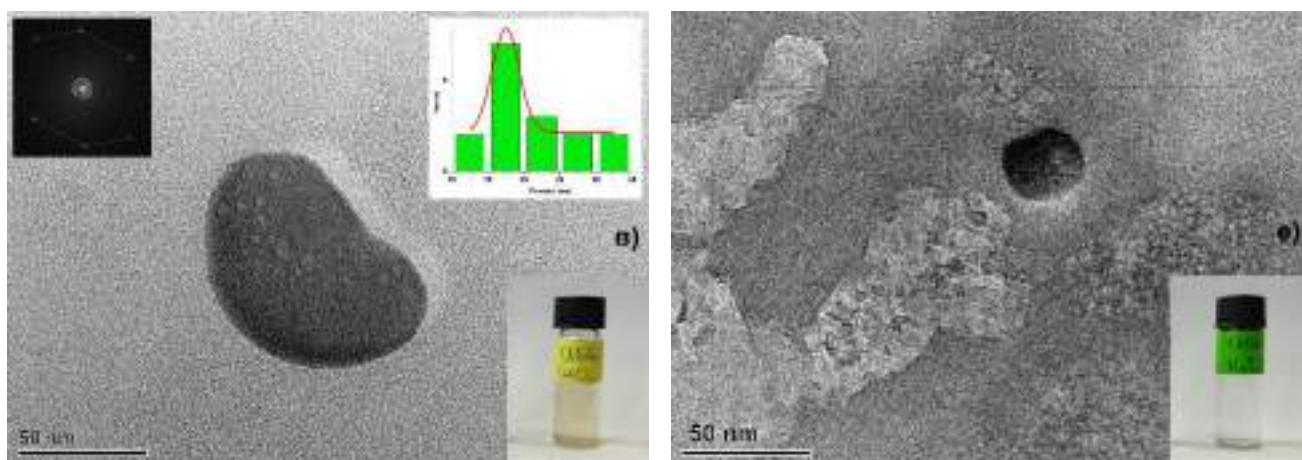


Рисунок 3.10. ПЕМ-зображення НЧ гранату, отримані за допомогою ІЛАР (верхня ліва вставка показує картину швидкого перетворення Фур'є, верхня права вставка – розподіл НЧ за розмірами, нижня права вставка – відповідні фотографії колоїдних розчинів): у хлороформі: а) GAGG:Ce; б) LuAG:Ce; в) YAGG:Ce; у водному розчині натрій цитрату: г) GAGG:Ce; д) LuAG:Ce; е) YAGG:Ce.

Залежність середнього розміру генерованих лазером НЧ гранатів від температури плавлення монокристалів проілюстровано нижче (Рис. 3.11) [101].

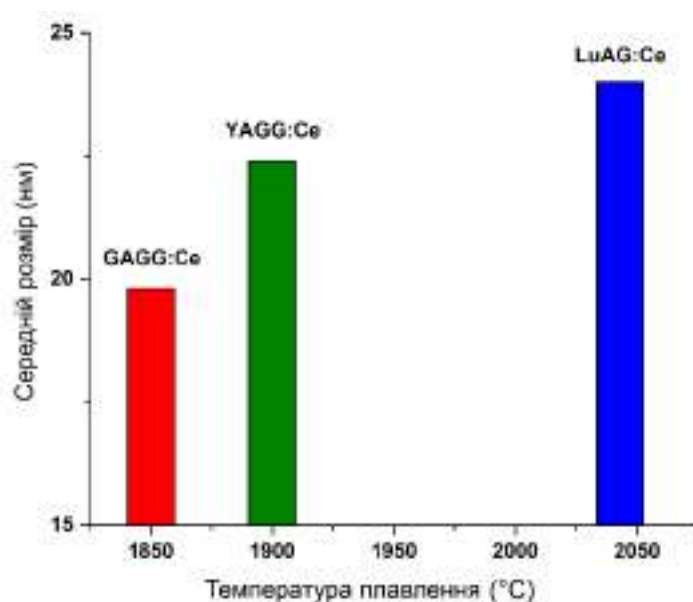


Рисунок 3.11. Залежність середнього розміру НЧ, синтезованих методом ІЛАР, від температури плавлення матеріалів.

За даними ПЕМ вимірювань, колоїдні розчини містили переважно НЧ частково сферичної форми (Рис. 3.10) і, меншою мірою, НЧ сферичної форми (Рис. 3.12) і кристалічні уламки (Рис. 3.13). Передбачається, що наявність НЧ частково сферичної форми та НЧ сферичної форми можна пояснити утворенням НЧ із частково розплавлених і повністю розплавлених кристалічних фрагментів, які були вибиті з матеріалу мішені. Утворення розплавлених і частково розплавлених НЧ можна віднести до «вторинного» ефекту ІЛПР, коли лазерне випромінювання взаємодіє з матеріалом, вивільненим із поверхні монокристалів у формі НЧ за допомогою процесу ІЛАР. Частково розплавлені НЧ були отримані з кожного монокристала гранату в обох рідких середовищах, а НЧ сферичної форми були отримані лише з GAGG:Ce в хлороформі (Рис. 3.12). Крім того, деякі частково розплавлені НЧ були агломеровані в кластери з приблизним розміром 50 нм (Рис. 3.10а, 3.10б, 3.10д). Поява агломератів, що складаються з кількох наночастинок ($\approx 4 - 10$), також може бути результатом неповного процесу ІЛПР, але в якому температура була недостатньою для утворення сферичних частинок. Слід зазначити, що для частково розплавлених НЧ спостерігалися ознаки кристалічності (Рис. 3.10г), що говорить про те, що отримані НЧ частково зберегли свою кристалічну структуру. При цьому в сферичних частинках не було помічено жодних ознак наявності кристалічної структури, ймовірно, через утворення аморфної структури з повністю розплавленого матеріалу. Тому, для отримання НК потрібного розміру, необхідні параметри лазера та середовища, які не будуть допускати повного розплавлення матеріалу.

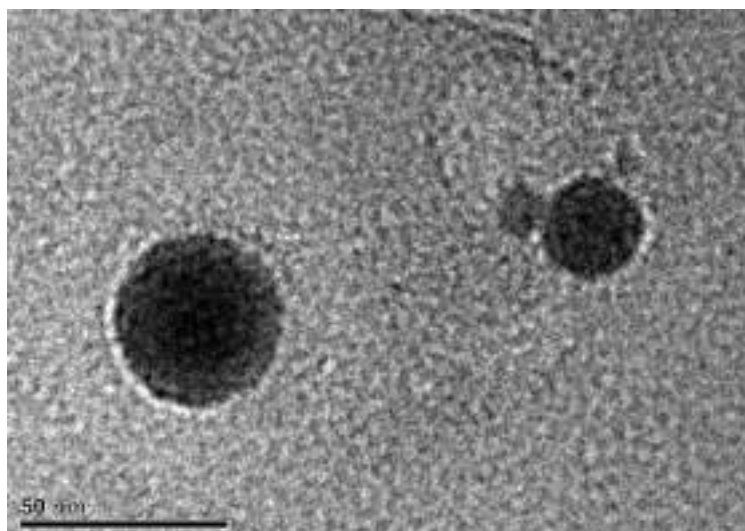


Рисунок 3.12. ПЕМ-зображення НЧ сферичної форми, отриманих за допомогою ІЛАР монокристалу GAGG:Ce у хлороформі.

Колоїдні розчини також містили уламки різної форми з приблизними розмірами понад 50 нм (Рис. 3.13), які, імовірно, були вибиті мікровибухом на поверхні монокристала під час ІЛАР. Спостерігалася наявність ознак кристалічної ґратки в отриманих кристалічних уламках (Рис. 3.13 верхня ліва вставка), але загальний ступінь кристалічності отриманих НЧ, виходячи з наявних даних, невідомий і буде предметом подальших досліджень. ПЕМ-зображення уламків кристалів не вказують на ознаки плавлення матеріалу. Імовірно, через великий розмір, уламки кристалів були нестійкими в колоїдному розчині і швидко осідали на дно кювети, тому вони не могли повторно зазнавати вплив лазерного опромінення.

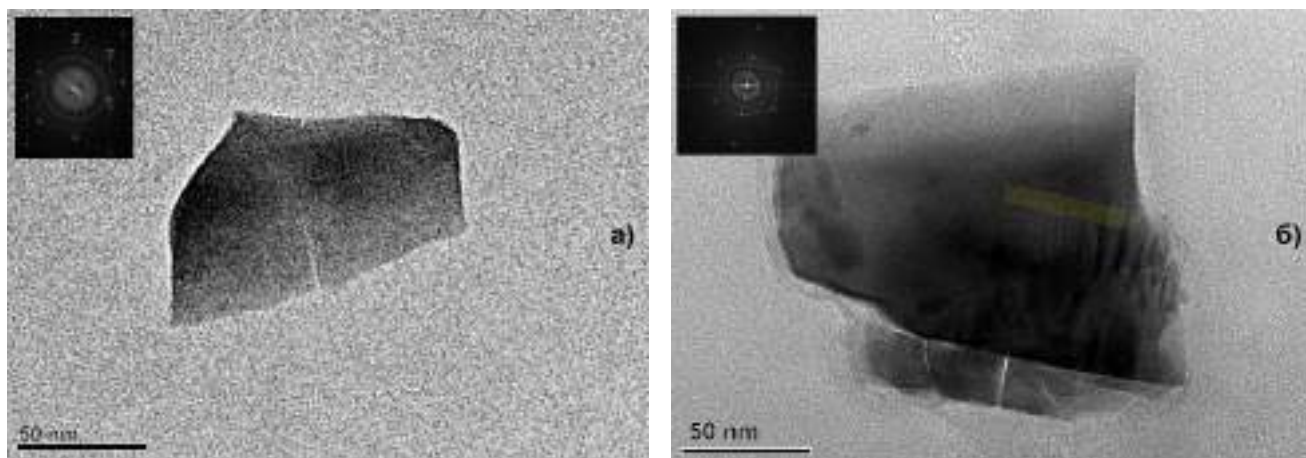


Рисунок 3.13. ПЕМ зображення нанорозмірних уламків кристалів гранату, отримані в результаті ІЛАР (вгорі ліворуч на вставках показані картини швидкого перетворення Фур'є у вибраній області):

а) GAGG:Ce у водному розчині цитрату натрію б) LuAG:Ce у хлороформі.

Спектри поглинання колоїдних розчинів, які було отримано і які зберігаються в хлороформі та водному розчині цитрату натрію, представлені на Рис. 3.14. УФ-Вид поглинання колоїдних розчинів у хлороформі у кілька разів вище, ніж у водному розчині цитрату натрію, і може бути пов'язано з вищою концентрацією НЧ у колоїдному розчині хлороформу (що також було помічено під час вимірювань ПЕМ). Порівняно зі спектрами поглинання монокристалів гранату, піки 350 нм і 450 нм, пов'язані з легуючим елементом Се, відсутні для колоїдних розчинів отриманих імпульсною лазерною абляцією. Пік 274 нм для НЧ GAGG:Ce, отриманий у водному розчині цитрату натрію, може бути пов'язаний із присутністю Gd [102] і не дуже помітний у хлороформі.

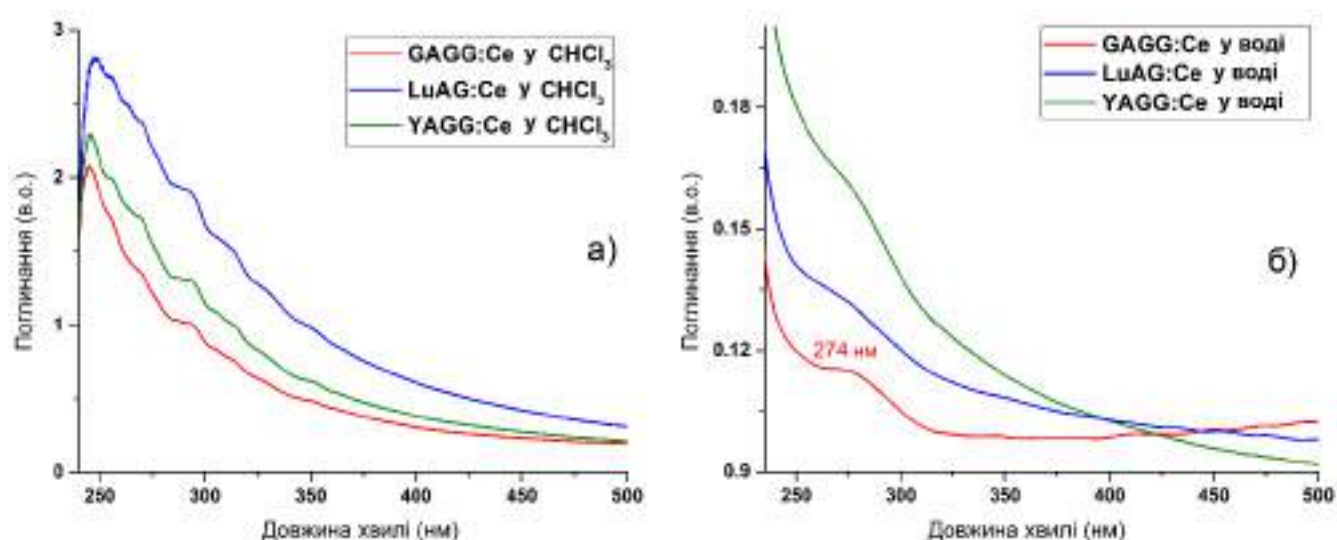


Рисунок 3.14. Поглинання колоїдних розчинів з НЧ зі структурою гранату в хлороформі та водному розчині цитрату натрію.

3.2.2. Формування нанокристалів перовскітів CeAlO_3 методом імпульсної лазерної абляції

Процеси формування НК зі структурою перовскіту ще не вивчені та обмежуються ліченими роботами пов'язаними з взаємодією лазерного променя з поверхнею. У цій частині роботи було вперше синтезовано НК CeAlO_3 зі структурою перовскіту методом імпульсної лазерної абляції. Досліджено морфологічні та оптичні властивості отриманих НК CeAlO_3 . Ця робота відкриває нові перспективи застосування методів лазерної абляції для генерації НК перовскітів та розробки нових нанокompatитних структур, які можна застосовувати для виготовлення, електрохімічних детекторів, а також у перспективі сонячних елементів, сцинтиляційних детекторів, каталізаторів хімічних реакцій, тощо.

У цій частині роботи було застосовано метод ІЛАР на монокристалі оксиду алюмінату церію (CeAlO_3) із кристалічною структурою перовскіту для генерації НК CeAlO_3 . Кристали CeAlO_3 привертають значну увагу своїми сегнетоелектричними, оптичними та люмінесцентними властивостями та досить швидкою

сцинтиляційною реакцією при збудженні α -частинками (час загасання ≈ 56 нс). Раніше НК CeAlO_3 були синтезовані методом спалювання розчину [103], золь-гель технікою [104] та високотемпературною (873 K) реакцією НЧ CeO_2 , нанесених на Al_2O_3 [105]. НК CeAlO_3 потенційно можуть бути використані в каталізаторах для переробки біогазу [105,106], перев'язувальних матеріалах для ран [107], системах оптичних і сцинтиляційних детекторів [108] тощо. У поєднанні з радіаційно-стійкими полімерами НК CeAlO_3 можуть бути використані для виготовлення швидких сцинтиляційних детекторів. CeAlO_3 -вмісні нанокompозити можуть бути застосовані в каталізаторах переробки біогазу, де CeAlO_3 збільшує швидкість газифікації вуглецю. Раніше також повідомлялось, що включення НК CeAlO_3 у двовісні електропрядені нановолокна на основі хітозанполівінілового спирту та полі- ϵ -капролактону може покращити механічні властивості, властивості доставки ліків та біологічну реакцію потенційних перев'язувальних матеріалів [107].

3.2.2.1. Вибір рідкого середовища для ІЛАР CeAlO_3

Були проведені попередні експерименти з метою вибору найбільш відповідного середовища для генерації НК CeAlO_3 методом ІЛАР. Як середовище для проведення ІЛАР НК CeAlO_3 було використано хлороформ (99.8%, Carl Roth GmbH + Co. KG, Німеччина), толуол ($\geq 99.8\%$, GC Ultra Grade Carl Roth GmbH + Co. KG, Німеччина) та дистильовану воду (Millipore Ultra Pure Water Purification System, США). Всі рідини використовувались без додаткового очищення.

Параметри рідкого середовища (тип, в'язкість, температура, стисливість тощо) для ІЛАР та його чистота можуть сильно впливати на склад, форму та розміри отриманих НК. У роботі синтез НК CeAlO_3 методом ІЛАР було проведено при кімнатній температурі у воді та органічних розчинниках (толуолі, хлороформі, водному розчині цитрату натрію). Параметри рідини є вирішальними для утворення НЧ методом ІЛАР через їх вплив на розмір і рухливість кавітаційної бульбашки, а

також на локальну концентрацію колоїдного розчину [109]. ІЛАР у водних розчинах одновалентних або двовалентних іонів може призводити до утворення подовжених НЧ або ланцюгів НЧ. Крім того, в'язкість рідких середовищ може впливати на стабільність НЧ і продуктивність синтезу, що можна пояснити утворенням стійких бульбашок, час перебування яких залежить від в'язкості рідини.

Однак чистота рідини є важливим питанням, і, наприклад, розчинники для рідинної хроматографії високого тиску або спектроскопії можуть містити атмосферні гази, такі як N_2 , O_2 , H_2O та CO_2 , а також сліди інших сполук. Вода також містить O_2 і N_2 в атмосферних умовах. У певних випадках розкладання розчинника з часом може давати побічні продукти. Тому необхідно враховувати, що під час ІЛАР присутні різні види домішок, навіть якщо використовувалися розчинники для спектроскопії та рідинної хроматографії високого тиску [110]. У разі застосування води як середовища для ІЛАР, колоїдні розчини не містять жодних побічних продуктів, що робить їх дуже зручним середовищем для процесу ІЛАР. Незважаючи на те, що колоїдні розчини, отримані методом ІЛАР в дистильованій воді, непридатні для подальшого застосування у вигляді тонких плівок або комбінації з полімерами порівняно з органічними розчинниками. З іншого боку, органічні розчинники після поглинання лазерного випромінювання можуть генерувати радикали та іони водню, вуглецю та ацетильних груп, які можуть утворювати небажані продукти в розчині. Зазвичай, в результаті лазерного руйнування органічного розчинника утворюється аморфний вуглець [111]. Цей ефект найбільше виражений у толуолі, де спостерігаються темні мікро- та наночастинки у значній кількості. Враховуючи вищезазначені недоліки дистильованої води та толуолу, хлороформ став найбільш зручним середовищем для синтезу НК $CeAlO_3$ методом ІЛАР як через дуже низьку кількість побічних продуктів, так і через можливість подальшого практичного застосування для модифікації поверхні електродів. В результаті ІЛАР монокристала $CeAlO_3$ в

хлороформі, були отримані колоїди каламутно-жовтого кольору. Таке забарвлення можна описати наявністю НК CeAlO_3 і продуктів розпаду хлороформу внаслідок впливу лазерного променя.

3.2.2.2. Формування НК CeAlO_3 методом ІЛАР

Для лазерного синтезу НК CeAlO_3 використовувався субнаносекундний лазер з діодним накачуванням «Alphas P-355-100-HP» з наступними параметрами: $\lambda \approx 1064$ нм; $\Delta t \approx 845$ нс; частота повторення ≈ 560 Гц; розмір область променю ≈ 0.203 мм; енергія імпульсу ≈ 212 мкДж (щільність енергії ≈ 1.31 Дж/см²), з вертикальною поляризацією лазерного променя. У процесі ІЛА лазерний промінь фокусувався оптичною лінзою з фокусною відстанню 60 мм на поверхню монокристала CeAlO_3 , який було поміщено в кварцову кювету.

Спершу було досліджено тривалість процесу ІЛАР на формування НК. Було досліджено наступні тривалості: 10 та 30 хвилин. Було помічено, що при більшій тривалості процесу ІЛАР, спочатку збільшується кількість утворених НК, а колоїдний розчин стає більш насиченим, що можна побачити на Рис. 3.15б. Однак у цьому випадку подальшого збільшення генерації НК не спостерігається, оскільки висококонцентрований колоїдний розчин поглинає лазерне випромінювання, екрануючи мішень [111]. Для подальшої характеристики НК CeAlO_3 використовувався колоїдний розчин, отриманий за допомогою ІЛАР тривалістю 30 хвилин. Це відповідає максимальній концентрації НК $2,5 \times 10^{-5}$ г/л, визначеній гравіметричним методом.

Надосад колоїдного розчину НК CeAlO_3 було досліджено за допомогою ПЕМ. На ПЕМ зображеннях спостерігаються частково сферичноподібні НК (Рис. 3.15). На ПЕМ зображеннях помітна кристалічна ґратка, що підтверджує результати швидкого перетворення Фур'є у вибраній області (ліва верхня вставка на Рис. 3.15). Розподіл НК CeAlO_3 за розміром, отриманий з аналізу ПЕМ-зображень, добре

відповідає логарифмічно нормальному розподілу, та вказує на середній розмір НК 5.427 ± 1.261 нм. Спостережувані розподіли частинок за розмірами відповідають логарифмічно нормальному розподілу, який є характерним для різних методів утворення НК.

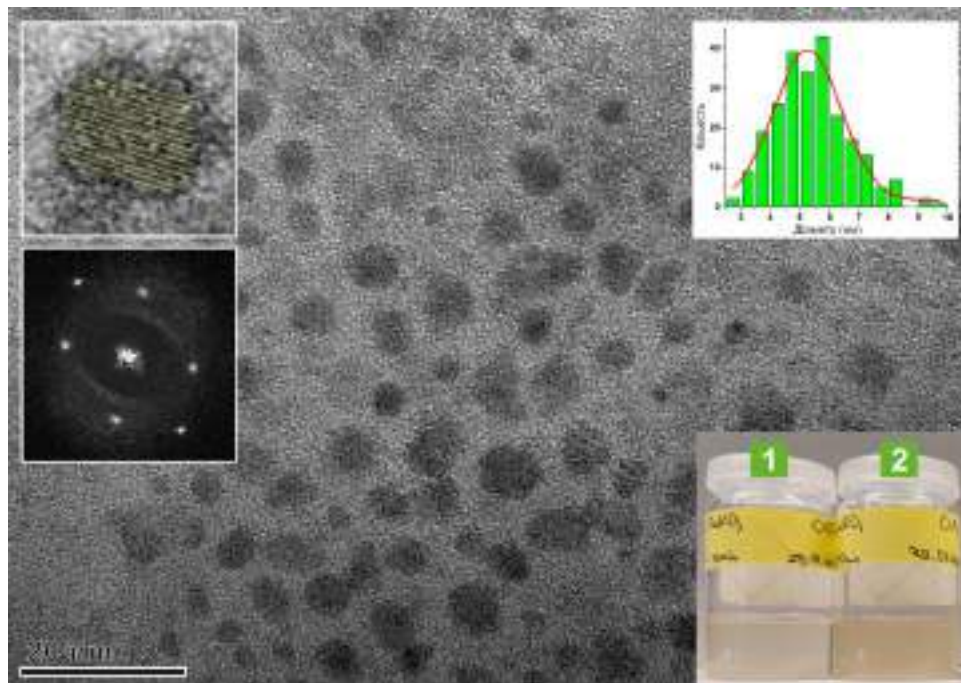


Рисунок 3.15. ПЕМ зображення CeAlO_3 НК отриманих ІЛАР (тривалість = 30 хвилин), ліва верхня вставка зображує площини атомів у кристалічній структурі та швидке перетворення Фур'є у вибраній області, тоді як права вставка показує розподіл розмірів НК; права нижня вставка: колоїдні розчини НК CeAlO_3 , отримані у хлороформі методом ІЛАР: (1) тривалість ІЛАР – 10 хв, (2) тривалість ІЛАР – 30 хв.

Для РСА вимірювань використовували НК CeAlO_3 , отримані з висушеного колоїдного розчину, який містив НК розміром до 131 нм. РСА вимірювання відображають основну фазу CeAlO_3 і підтверджують, що НК CeAlO_3 , згенеровані методом ІЛАР, зберігають свій елементний склад і кристалічну структуру, схожу на монокристал CeAlO_3 (Рис. 3.16). Жодних ознак інших фаз не отримано.

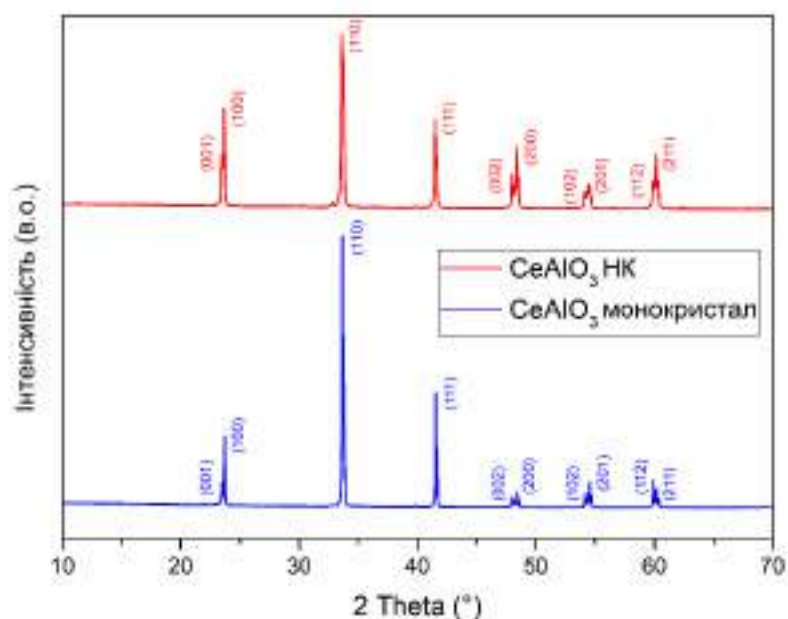


Рисунок 3.16. Рентгеноструктурний аналіз НК $CeAlO_3$ (червоний) і монокристалу $CeAlO_3$ (синій).

Для вимірювання інфрачервоних спектрів з перетворенням Фур'є використовували монокристал і висушений наdosад колоїдних розчинів НК $CeAlO_3$. Інфрачервоний спектр з перетворенням Фур'є НК $CeAlO_3$ демонструє наявність піків оксиду церію та алюмінію в подібному розташуванні порівняно з об'ємним матеріалом. Для монокристала $CeAlO_3$, Фур'є-інфрачервоний спектр вказує на пік 2349 см^{-1} , що пов'язано з наявністю вуглець-кисневих зв'язків [112,113]. Наявність вуглецю може бути пов'язана з атмосферою $Ar + CO$, яка використовувалась для росту кристалів [114,115]. Слід зазначити, що після ІЛАР, пік який відповідав вуглець-кисневим зв'язкам, не спостерігається в інфрачервоному спектрі з перетворенням Фур'є НК $CeAlO_3$ (Рис. 3.17). Механізми зникнення вуглецю в НК, синтезованих методом ІЛАР, будуть предметом подальших досліджень.

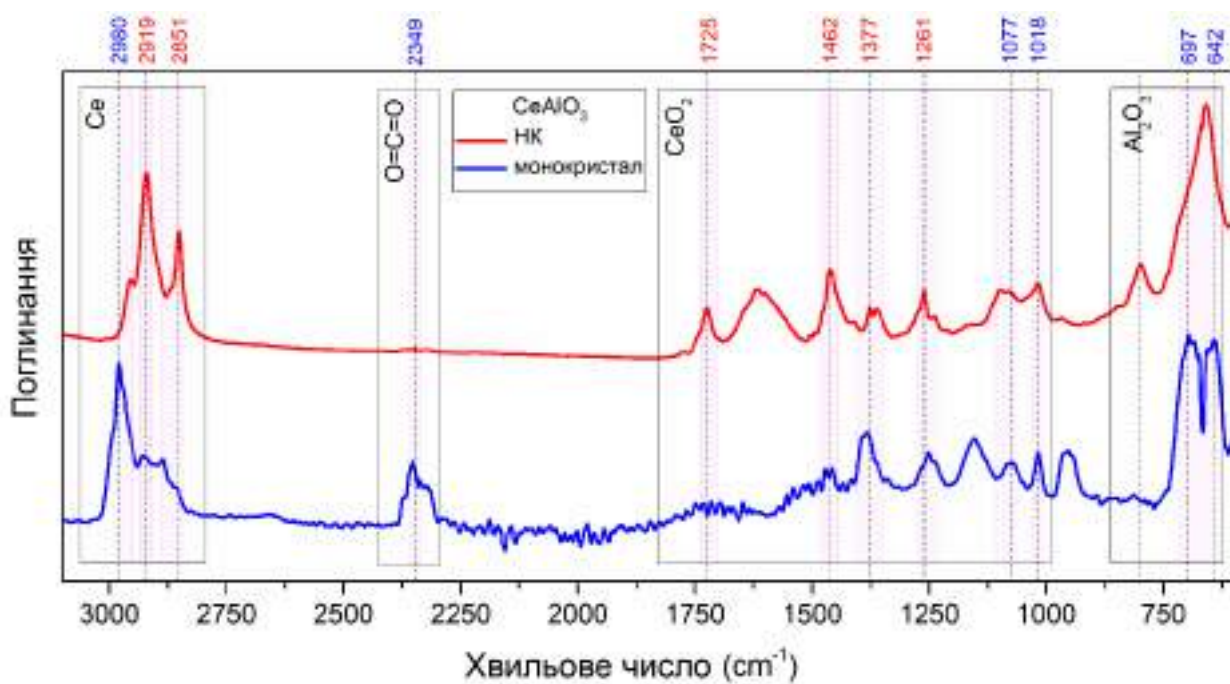


Рисунок 3.17. Інфрачервоні спектри з перетворенням Фур'є НК CeAlO_3 (червоний) і монокристалу CeAlO_3 (синій)

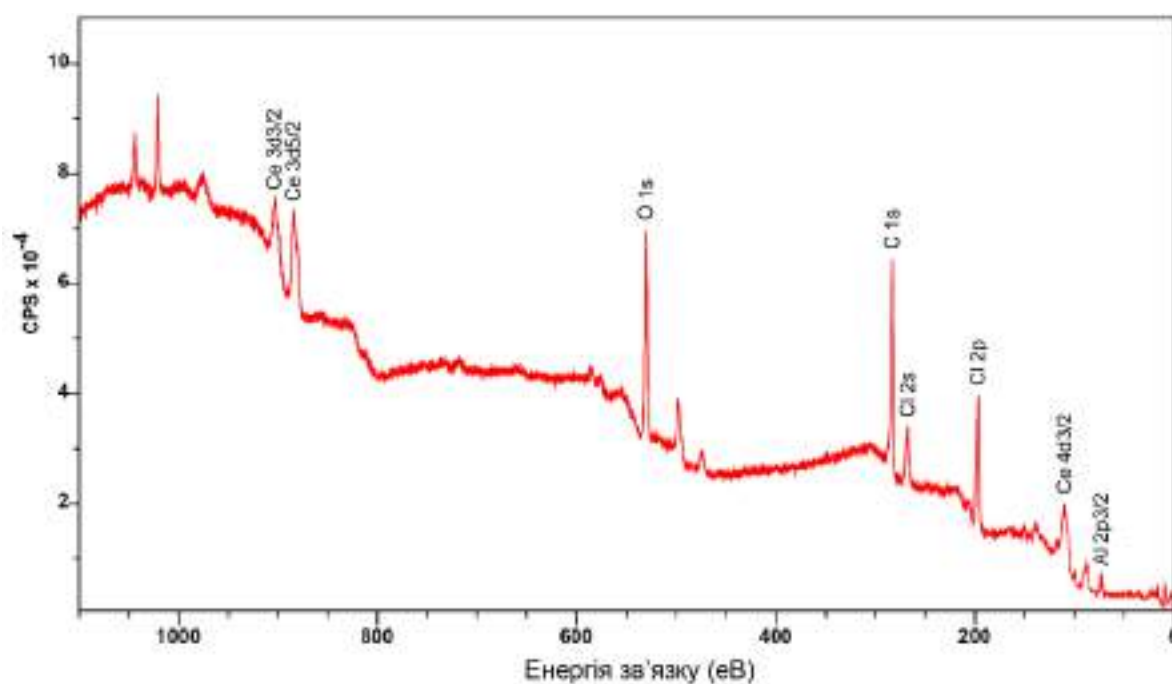


Рисунок 3.18. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія вимірювання НК CeAlO_3

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія показала, що у НК CeAlO_3 отриманих з висушеного колоїдного розчину наявні як компоненти нанокристалів ($\text{Ce } 3d_{3/2}$, $\text{Ce } 3d_{5/2}$, $\text{Ce } 4d_{3/2}$, $\text{Al } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$), так і компоненти розчинника який частково розклався під впливом лазерного променя ($\text{Cl } 2s$, $\text{Cl } 2p$, $\text{C } 1s$) (Рис. 3.18).

3.2.2.3. Оптичні властивості НК CeAlO_3

Виміряно спектр поглинання (Рис. 3.29а) та спектри люмінесценції (Рис. 3.19б) ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ нм}$, 350 нм) колоїдного розчину НК CeAlO_3 у хлороформі. НК CeAlO_3 демонструють поглинання в діапазоні коротких хвиль до 400 нм зі слабкими максимумами при 250 , 293 та 350 нм , що дуже близько до поглинання об'ємного кристалу CeAlO_3 у [108]. Спектр поглинання вказує, що піки колоїдного розчину НК CeAlO_3 збігаються з піками спектра поглинання монокристалу CeAlO_3 , які описані в [108,115]. У спектрах люмінесценції колоїдного розчину НК CeAlO_3 спостерігається смуга з основними піками при 427 і 437 нм в залежності від довжини хвилі збудження. Положення максимуму люмінесценції НК узгоджується з положенням максимуму люмінесценції монокристалу CeAlO_3 [108]. Однак таке довгохвильове світіння пояснюється світінням неконтрольованої домішки, якою є фаза $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ [108,115], яка може утворюватися в системі $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [116] і її важко визначити за допомогою РСА через, можливо, низької концентрації. Подібна довгохвильова люмінесценція спостерігалася в кристалах лантан-алюмінієвого перовскіту, активованих церієм, і її також пояснювали випромінюванням домішкових центрів $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ [117].

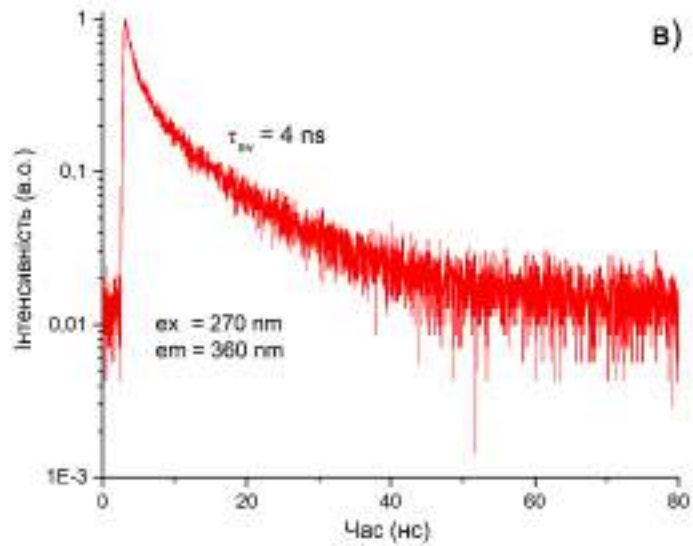
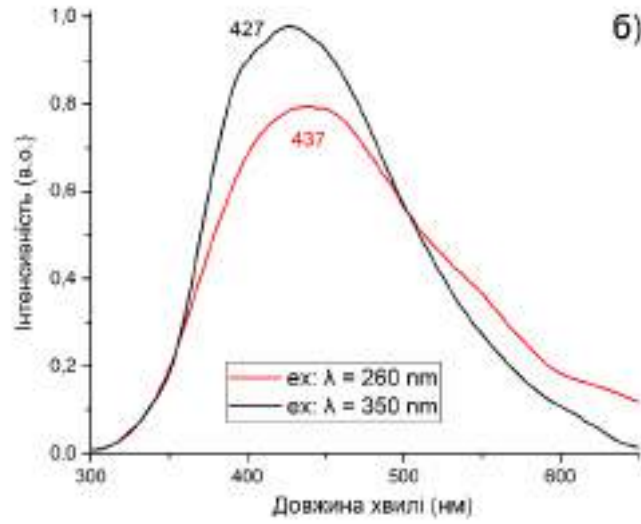
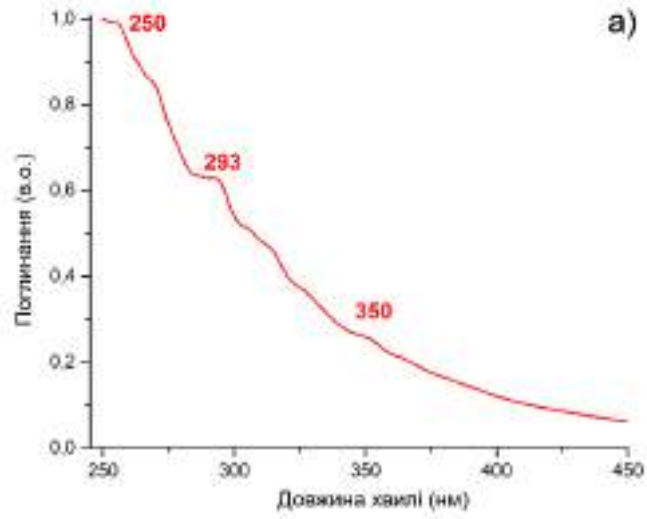


Рисунок 3.19. (а) Спектр поглинання колоїдного розчину НК CeAlO_3 у хлороформі (червоний); (б) Спектри люмінесценції колоїдного розчину НК CeAlO_3 у хлороформі; (в) Часи згасання люмінесценції колоїдного розчину CeAlO_3 у хлороформі.

Криву згасання люмінесценції НК CeAlO_3 було виміряно на довжині хвилі збудження 270 нм і зображено на Рис. 3.19в. Крива згасання не є моноекспоненціальною з найкращим наближенням двома експонентами та виявляє наступні часи загасання та часткові компоненти амплітуд: $\tau_1 \sim 1.5$ нс (71%), $\tau_2 \sim 10$ нс (29%) з $\tau_{\text{аз}} \sim 4$ нс (амплітудно-зважений), що є типовим для часу розпаду Ce^{3+} у перовскітних матрицях [108,118]. Однак значення в середній час згасання люмінесценції монокристала CeAlO_3 дорівнює $\tau_{\text{ср.}} \sim 16$ нс [108], що на порядок більше значення яке спостерігається $\tau_1 \sim 1.5$ нс в короткий час згасання люмінесценції НК CeAlO_3 . Дуже швидкий процес світіння з CeAlO_3 НК, швидше за все, пов'язаний з наявністю дефектів, таких як пастки, що характерно для високодефектної структури НК [119]. Враховуючи складову $\tau_2 \sim 10$ нс, ці значення не дуже далекі від тих що спостерігались для випромінювання $\text{Ce}^{3+} 5d-4f$ у ґратці перовскіту [108,120,121].

Висновки до розділу 3

1. Встановлено вплив довготривалого (до 33 хв) УФ-опромінювання на стабільність НК CsPbBr_3 , яке призводить до руйнування кристалічної структури, що підтверджено ПЕМ вимірюваннями. ПЕМ вимірювання встановили, що під дією УФ-опромінювання, НК розпадаються на менші фрагменти, що виступають як окремі емітери. Дослідження стабільності НК CsPbBr_3 показали, що тривалий вплив УФ-опромінювання призводить до зниження максимуму люмінесценції з блакитним зсувом та до зсуву максимуму поглинання і які пов'язано з фотодеструкцією структури НК.

2. НК CsPbBr_3 було успішно стабілізовано полімером ПММА для подальшої модифікації робочих електродів для ЕХ та ЕХЛ вимірювань. Стабілізовані НК були використані для модифікації робочих електродів за допомогою методу spin-coating за допомогою якого було сформовано тонкі плівки з товщиною яка не перешкоджала проходженню електрохімічної реакції та з рівномірним розподіленням НК по поверхні електроду.
3. Вперше зафіксовано процес «активації» поверхні НК CsPbBr_3 , з використанням короткотривалого (20 с) УФ-опромінювання шляхом часткової десорбції олеїнової кислоти з поверхні нанокристалів, що призводить до кращого доступу молекул співреагенту трипропіламіну до поверхні НК та забезпечення сприятливих умов для ЕХЛ реакції. ЕХЛ дослідження вказують на те, що комбінація НК CsPbBr_3 з полімером ПММА та попереднім короткотривалим УФ-опроміненням дозволяє отримати стан НК CsPbBr_3 , який дозволяє отримати стійкий сигнал ЕХЛ під час багаторазових вимірювань у водному розчині фосфатного буферу.
4. Було встановлено, що частина НК покидає полімерну плівку під час ЕХЛ вимірювань. НК CsPbBr_3 які покинули тонку плівку залишаються стабільними у водному буферному розчині та мають стабільний ЕХЛ відгук.
5. Проведено комплексне дослідження лазерного синтезу багатокомпонентних кристалічних структур, для їх потенційного застосування у ЕХ та ЕХЛ аналітичних системах. Встановлено, що імпульсна лазерна абляція більш ефективна у хлороформі ніж у водному розчині цитрату натрію, через більш низьку теплопровідність. Встановлено закономірність яка свідчить, що при зростанні температури плавлення цільового матеріалу, збільшується середній розмір отриманих наночастинок.
6. Встановлено механізми формування багатокомпонентних НК як потенційних модифікаторів електродів, за допомогою імпульсної лазерної абляції, а саме первинної та вторинної взаємодії лазерного променя з цільовим матеріалом та

зі сформованими наночастинками відповідно. Встановлено, що вторинна взаємодія лазерного променя з синтезованими нанокристаллами призводить до утворення аморфних наночастинок та агломератів наночастинок, що утворились в результаті повного розплавлення або сплавлення частинок відповідно.

7. Було вперше проведено синтез НК CeAlO_3 з кристалічною структурою перовскіту та середнім розміром 5.4 нм. ПЕМ та РСА дослідження встановили збереження кристалічної структури. РФС дослідження та інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є показали збереження елементного складу матеріалу.
8. Характеризація лазер-синтезованих наноматеріалів показала, що НК CeAlO_3 не втратили оптичних властивостей порівняно з вихідним монокристалом CeAlO_3 . Встановлено скорочення часу згасання люмінесценції у порівнянні з об'ємним матеріалом у 4 рази з 16 нс до 4 нс, що може бути пов'язано з більшою кількістю поверхневих дефектів, таких як пастки, що характерно для високодефектної структури отриманих нанокристалів.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР НА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ

Застосування ЛППС модифікацій робочих електродів для ЕХЛ систем зумовлюється можливістю керування фізико-хімічними властивостями поверхні електродів та кінетикою і інтенсивністю (Е)ХЛ сигналу за допомогою лазерної модифікації. У цій частині роботи вперше пропонується концепція створення (Е)ХЛ (біо)сенсорних платформ з використанням робочих електродів модифікованих лазер-індукованими поверхневими мікро- та наноструктурами. У ході роботи було: проведено характеристизацію поверхні електродів модифікованих ЛППС які отримані з різними параметрами лазерного променя; дослідження поведінки електрохімічної реакції з електродами модифікованими ЛППС; дослідження ЕХЛ реакцій на електродах з ЛППС.

4.1. Характеризація скловуглецевих електродів модифікованих ЛППС

ЛППС модифікації на поверхні скловуглецевих електродів було досліджено за допомогою сканувального електронного мікроскопу. СЕМ дослідження встановили, що результатом обробки поверхні електродів фемтосекундними лазерними імпульсами стало отримання ЛППС ґраток на поверхні скловуглецевого електроду з періодом 900 ± 30 нм.

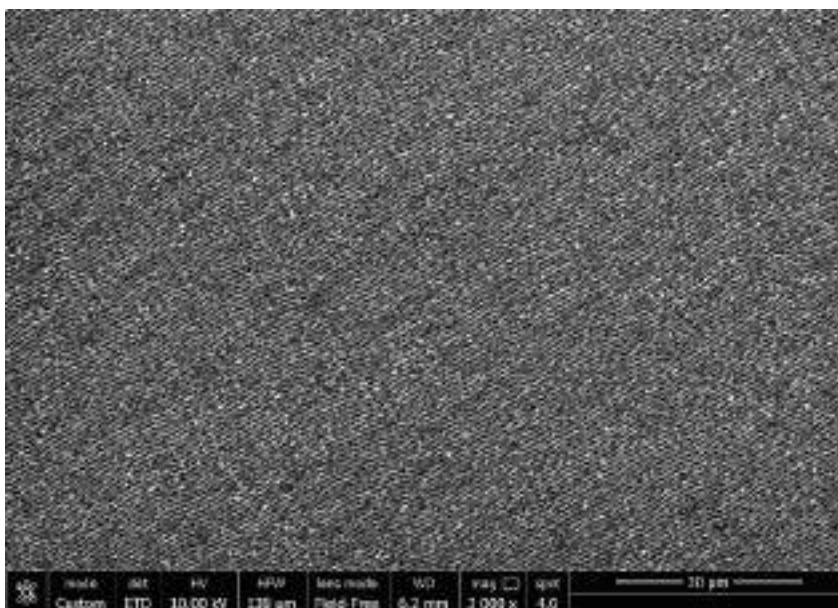


Рисунок 4.1. Сканувальна електронна мікроскопія ЛППС модифікації на скловуглецевому електроді.

За допомогою АСМ було досліджено скловуглецеві електроди з ЛППС утвореними з кроком проходу лазеру 22 мкм для зразка GC22 та 15 мкм для зразка GC15. АСМ аналіз поверхневих структур різних зразків виявив їх збіжності та відмінності.

На великому полі сканування зразка GC22 (Рис. 4.2) спостерігається мікроскопічна впорядкована структура у вигляді борозен. Їх періодичність та спрямованість на поверхні електроду відповідає напрямку поляризації випромінювання лазерного променя вздовж поверхні зразка. Спостерігалась періодичність мікроборозен – 22 мкм.

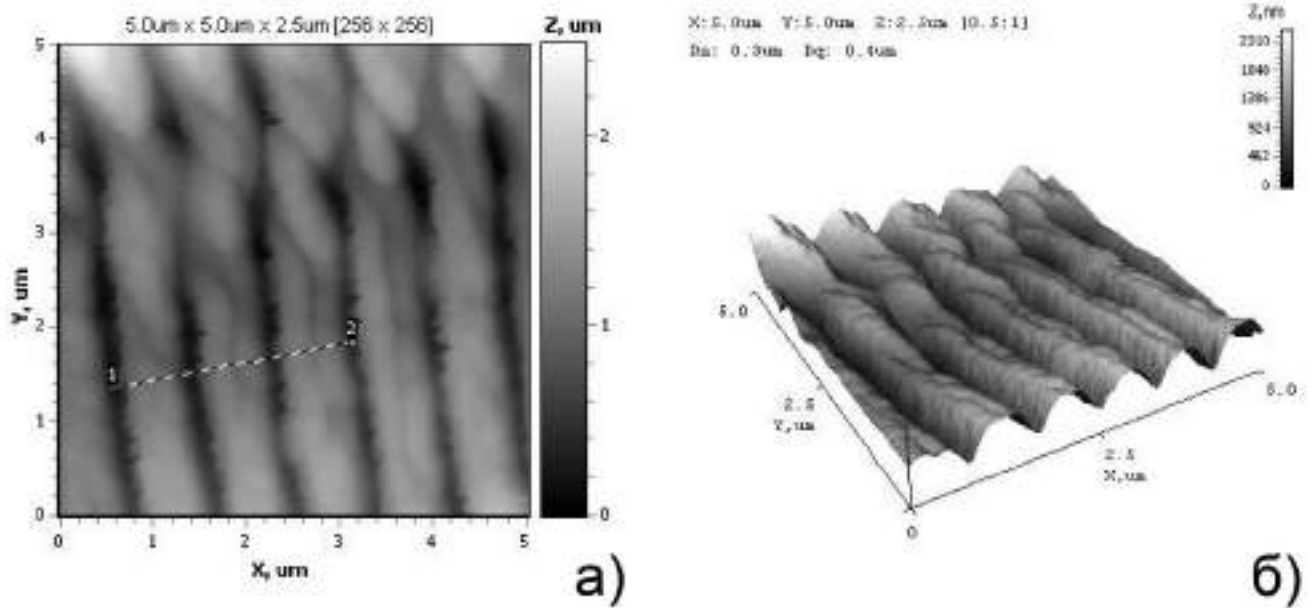


Рисунок 4.2. Топографія поверхні ЛППС модифікації. Зразок GC22, поле сканування 20×20 мкм: (а) 2D-зображення поверхні, (б) 3D-зображення поверхні (на 2D-зображенні відзначено лінію перетину поверхні).

Дослідження профілю перетину поверхні зразка GC22 (Рис. 4.3) встановили що стінки борозен вкриті субмікронними структурами, що утворилися внаслідок обробки полірованої поверхні лазерним випромінюванням. Виміри висот на поверхні зразка вказують на глибину борозен біля 2.2 мкм.

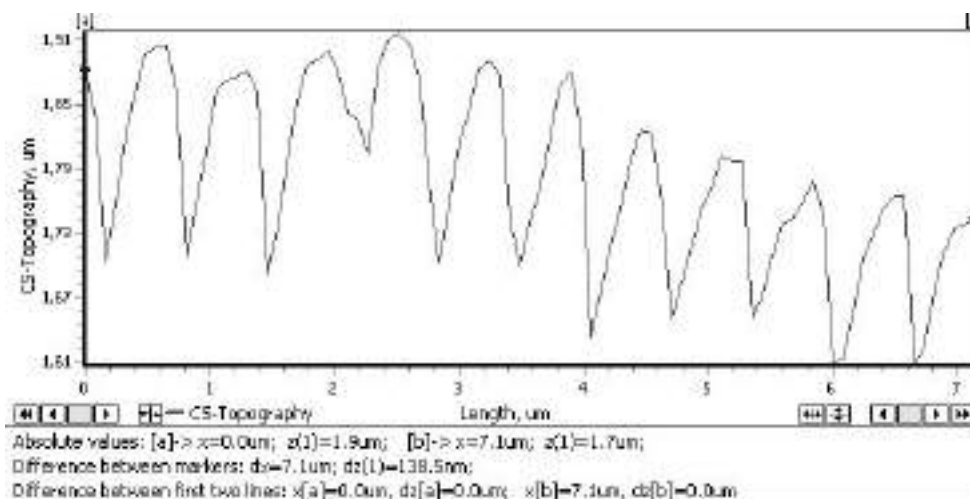


Рисунок 4.3. Профіль перетину поверхні зразка GC22

Для більш детального дослідження зразок було проскановано в малому полі 5×5 мкм (Рис. 4.4). Під впливом лазерного випромінювання утворювались структури у вигляді борозен на поверхні і на субмікронному рівні. Визначений період послідовності складає 645 нм. Їх утворення ортогональне до напрямку мікроборозен, тобто напрямку сканування лазерним променем поверхні електроду. Дослідження зміни топографії субмікронних борозен виявило, що розгалуженість рельєфу збільшується у долині мікроборозен. На вершині мікроборозен субмікронна рельєфна структура поступово зникає. Це свідчить про обмеженість ділянки, яка структурується під час опромінення лазером. Її розміри менші за період траєкторії сканування зразка (а саме мікроборозен) в 22 мкм. Наявність зміни у висоті субмікронних борозен також може бути результатом нерівномірного розподілу енергії лазерного випромінювання на ділянці поверхні, що опромінюється під час лазерного імпульсу. Тобто, утворення борозен виникає внаслідок розподілу енергії лазерного випромінювання перпендикулярно поляризації лазерного випромінювання.

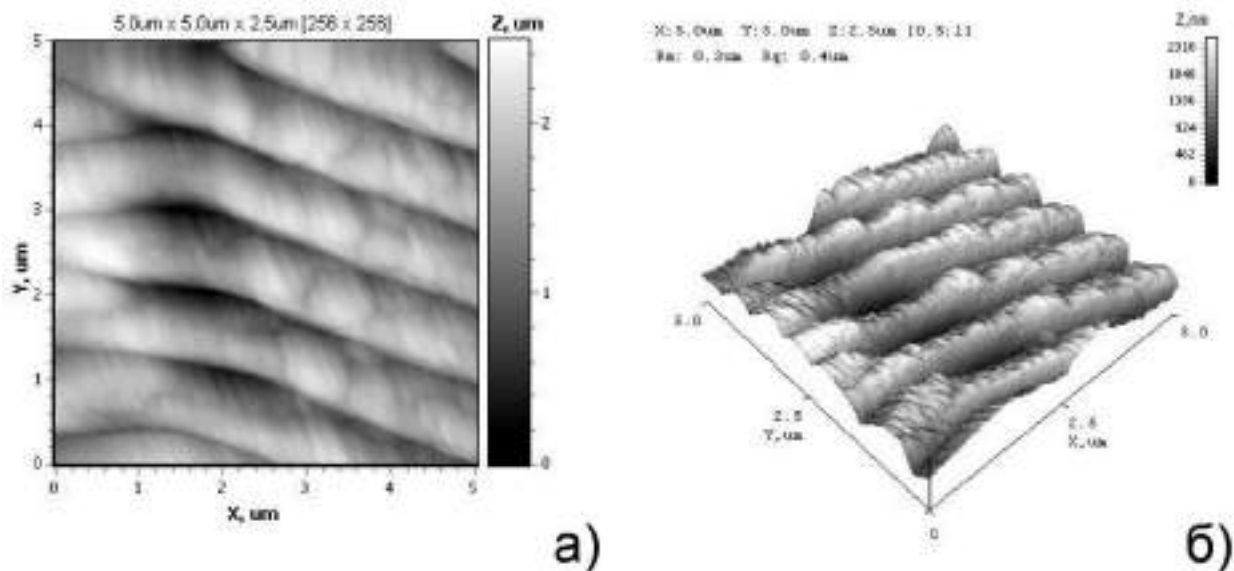


Рисунок 4.4. Топографія поверхні скловуглецевого електроду, модифікованого ЛППС (зразок GC22, поле сканування 5×5 мкм). (а) 2D-зображення поверхні, (б) 3D-зображення поверхні.

На фоні субмікронних борозен спостерігається наявність зернистої структури кристалітів матеріалу розмірами 100 – 200 нм та формування на їх поверхні нанорозмірних борозен з певним кутом до субмікронних борозен та мікроборозен. Їх утворення вірогідно пов'язано з перерозподілом енергії лазерного випромінювання внаслідок інтерференції променя на поверхні зразка.

На великому полі сканування зразка GC15 (Рис. 4.5) спостерігається мікроскопічна впорядкована структура у вигляді борозен. Її періодичність та спрямованість на зразку відповідає напрямку сканування лазерним променем вздовж поверхні зразка та складала 15 мкм.

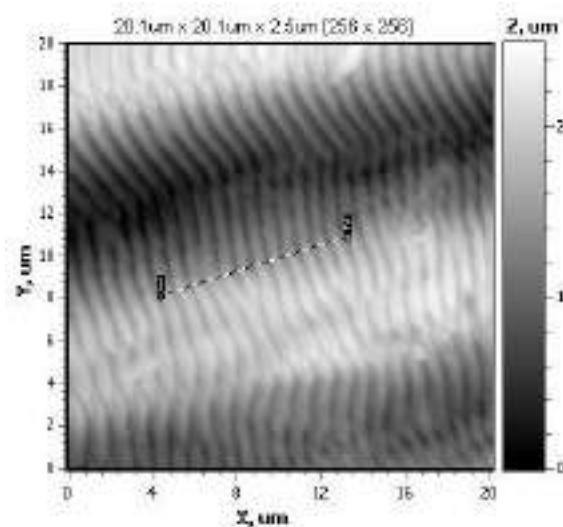


Рисунок 4.5. Топографія поверхні ЛППС на скловуглецевому електроді (зразок GC15, поле сканування 20 × 20 мкм)

Дослідження профілю перетину поверхні зразка GC15 (Рис. 4.6) встановили, що вся поверхня зразка вкрита субмікронними структурами, що утворилися внаслідок обробки поверхні лазерним випромінюванням. Субмікронні борозни як і на зразку GC22 ортогональні траєкторії сканування поверхні лазерним променем.

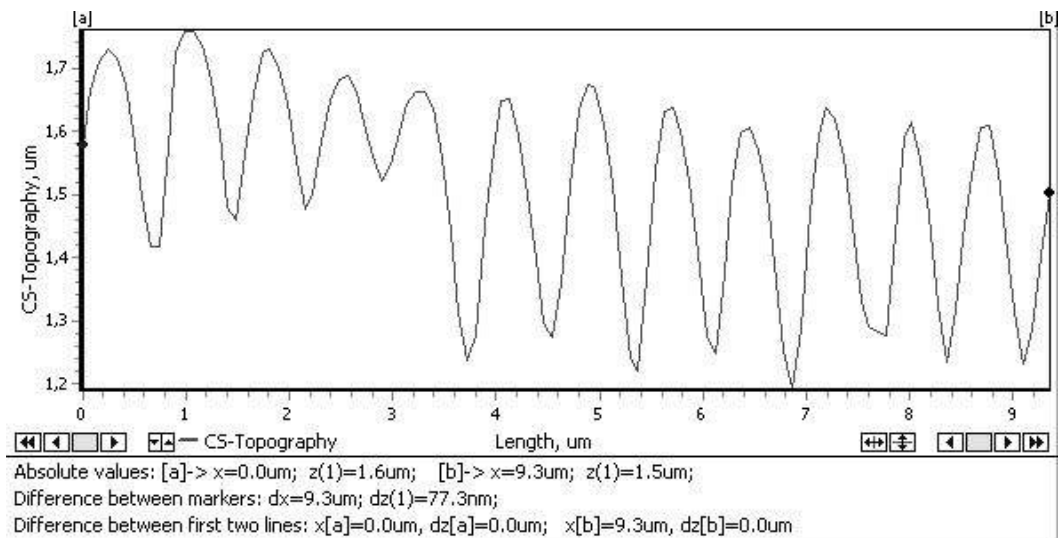


Рисунок 4.6. Профіль перетину поверхні ЛППС на скловуглецевому електроді (зразок GC15).

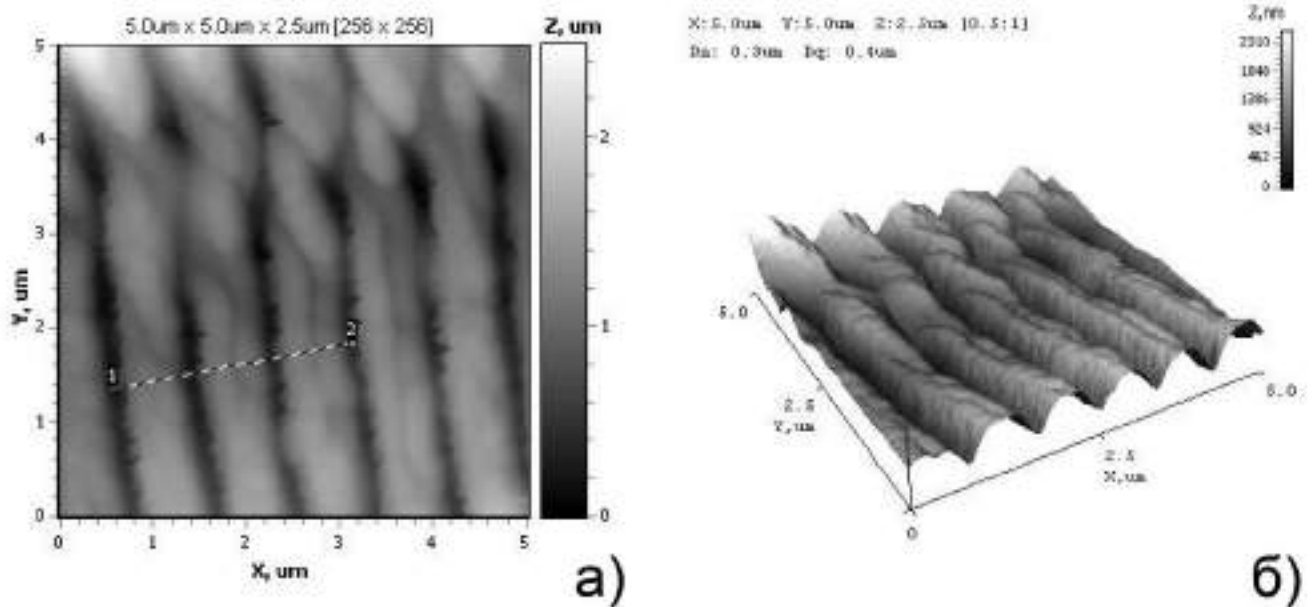


Рисунок 4.7. Топографія поверхні скловуглецевого електроду, модифікованого ЛППС. Зразок G15, поле сканування 5×5 мкм: (а) 2D-зображення поверхні, (б) 3D-зображення поверхні.

Виміри висот борозен на поверхні зразка вказують на глибину мікроборозен біля 2.2 мкм, що корелює зі зразком GC22. Для більш детального дослідження зразок GC15 сканувався в малому полі 5×5 мкм (Рис. 4.7). На 2D-зображенні

відзначено лінію перетину поверхні.

Внаслідок впливу лазерного випромінювання утворювалися структури у вигляді борозен на поверхні на субмікронному рівні. Визначений період послідовності борозен складає 867 нм. Їх утворення ортогональне до напрямку мікроборозен, тобто напрямку сканування лазерним променем поверхні електроду.

Дослідження зміни топографії субмікронних борозен виявило, що розгалуженість рельєфу збільшується у долині мікроборозен. На вершині мікроборозен субмікронна рельєфна структура зменшується, але не зникає як у випадку зразка GC22. Це свідчить про відповідність ділянки, яка структурується під час опромінення лазерним випромінюванням, до кроку сканування. Період траєкторії сканування зразка (а також мікроборозен) складає 15 мкм (Рис. 4.8). Наявність зміни у висоті субмікронних борозен також може бути результатом нерівномірного розподілу енергії лазерного випромінювання на ділянці поверхні, що опромінюється під час лазерного імпульсу. Тобто, спостерігається розподіл енергії лазерного випромінювання в поперечному перетині лазерного променя.

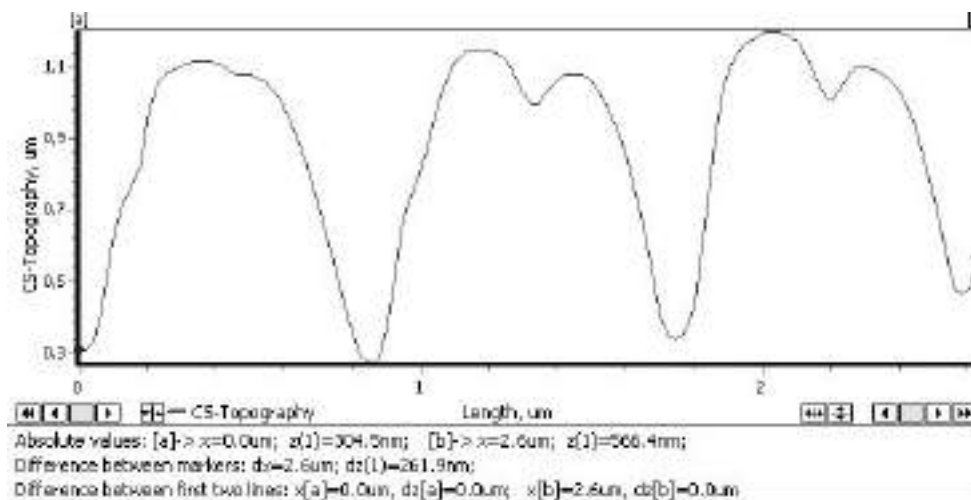


Рисунок 4.8. Профіль перетину поверхні зразка GC15 з Рис. 4.7

На фоні субмікронних борозен спостерігається наявність зернистої структури кристалітів матеріалу розміром 100 – 200 нм як і на зразку GC22.

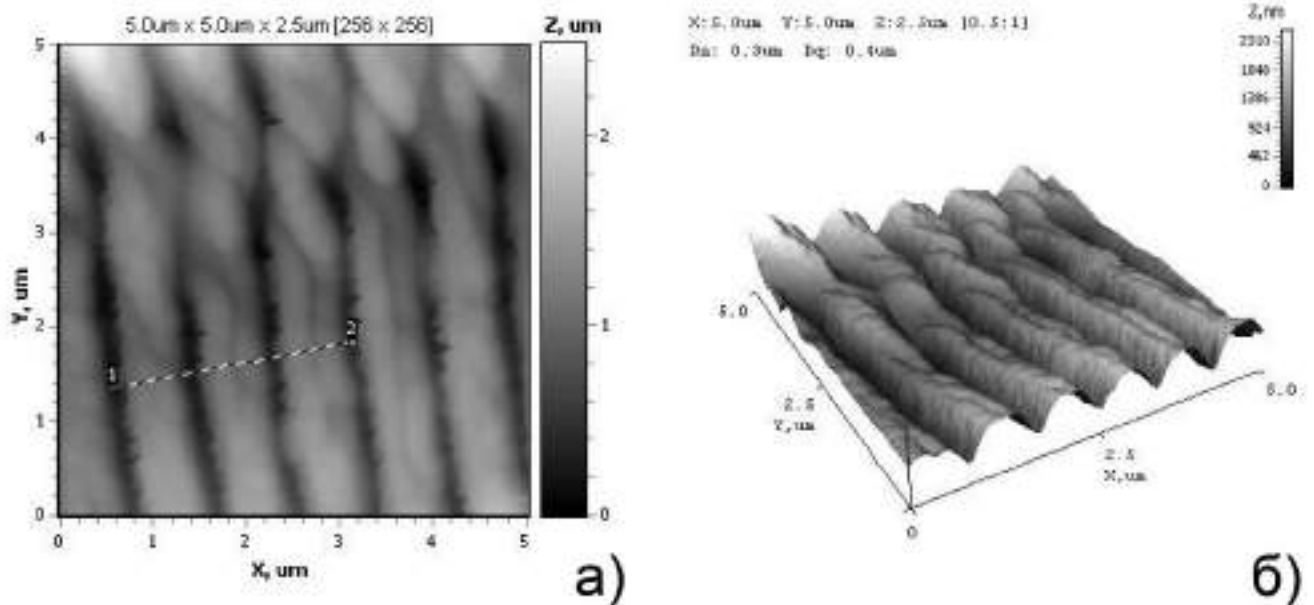


Рисунок 4.9. Топографія поверхні ЛППС модифікації після електрохімічних досліджень. Зразок GC15, поле сканування 5×5 мкм: (а) 2D-зображення поверхні, (б) 3D-зображення поверхні.

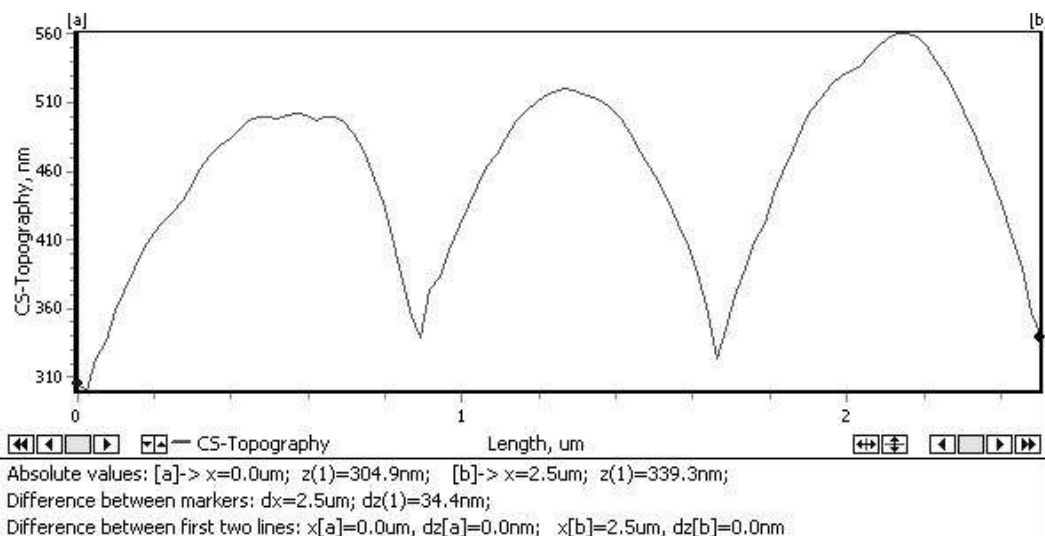


Рисунок 4.10. Профіль перетину поверхні зразка GC15 з Рис. 4.9а.

Для оцінки впливу електрохімічних процесів на ЛППС структуру зразок GC15 додатково досліджувався за допомогою АСМ після проведення електрохімічних досліджень методом циклічної вольтамперометрії. Результати АСМ досліджень наведені на Рис. 4.9 - 4.10. Їх аналіз не виявив суттєвих змін

морфології поверхні. Так на мікрорівні зберіглися мікроборозни та їх період. Дослідження поверхні на малих полях сканування 5×5 мкм виявили деякі відмінності. На 2D-зображенні відзначено лінію перетину поверхні. На обраній ділянці сканування спостерігається менша висота субмікронних борозен, 200 нм (Рис. 4.10) проти 800 нм (Рис. 4.8). Це може бути пов'язано як з нерівномірністю висот субмікронних борозен на поверхні зразка, так і зменшенням висоти профілю в наслідок ерозії матеріалу під час електрохімічних процесів.

4.2. Електрохімічна поведінка скловуглецевих електродів модифікованих і не модифікованих ЛППС

Першим кроком електрохімічних досліджень електродів з ЛППС модифікаціями було визначення допустимої області електрохімічних потенціалів (вікна потенціалів) скловуглецевого електроду, модифікованого ЛППС та його порівнянням зі скловуглецевим електродом без модифікацій (Рис. 4.11). З зображення вольтамперограми (Рис. 4.11) можна зробити висновок, що для електроду модифікованого ЛППС, так і для немодифікованого електроду, область допустимих потенціалів приблизно однакова, однак для електроду з ЛППС значення ємнісних струмів дещо більше.

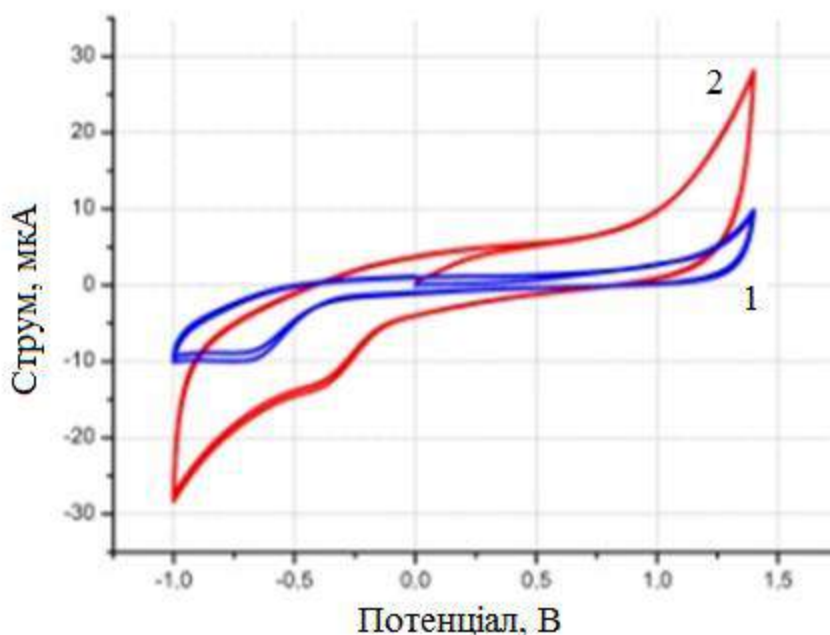


Рисунок 4.11. ЦВАМ на електродах зі скловуглецю без модифікації (1) та модифікованого ЛППС (2) у розчині фосфатного буферу (0.1 М, рН=6.8) за швидкості розгортки потенціалу $V = 100$ мВ/с.

4.3. Вплив ЛППС модифікацій на кінетику реакції переносу електрону на електродній поверхні

Для дослідження впливу ЛППС модифікацій на електрохімічні властивості електродних матеріалів використовували розчини, що містять 1 мМ тригідрат гексаціаноферрату (II) калію ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O > 99\%$) в якості окислювально-відновної пари у 0.1 М фосфатному буфері (рН 6.8).

На Рис. 4.12 показано, що на скловуглецевому електроді без модифікацій у порівнянні зі скловуглецевим електродом модифікованим ЛППС, спостерігаються досить добре виражені сигнали електроокислення та відновлення у розчині з деполаризаторами $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ у фосфатному буферному розчині (Рис. 4.12)

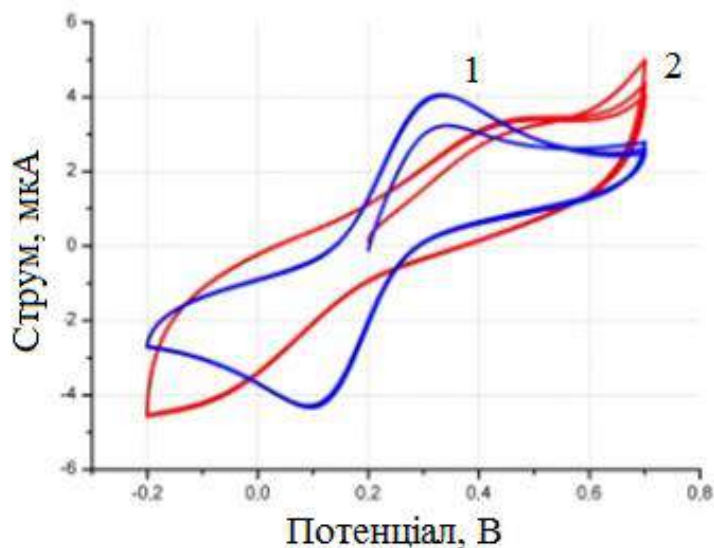


Рисунок 4.12. ЦВАМ для скловуглецевого електрода без модифікацій (1) та модифікованого ЛППС (2) в розчині фосфатного буфера (pH 6.8) + 10^{-3} M ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$) за швидкості поляризації $V = 100$ мВ/с.

Було виявлено, що у розчині, що містить деполаризатор $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, на скловуглецевому електроді зареєстровані вольтамперограми, які відповідають оборотному протіканню електродного процесу: анодний і катодний піки струмів рівні, залежність струмів піків від швидкості поляризації і концентрації деполаризатора лінійна, потенціали катодного і анодного піків не залежить від швидкості поляризації, а їх різниця (Δ_{ep}) = 0.21 В відповідає одноелектронному процесу переносу заряду.

Дослідження впливу електрохімічної поведінки електродів модифікованих і не модифікованих ЛППС після адсорбції продуктів електрохімічних реакцій було проведено за дослідженням зміни кінетики окислювально-відновної системи $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ після кількох циклів ЦВАМ у фосфатному буфері з тетрафенілборатом натрію (Рис. 4.13).

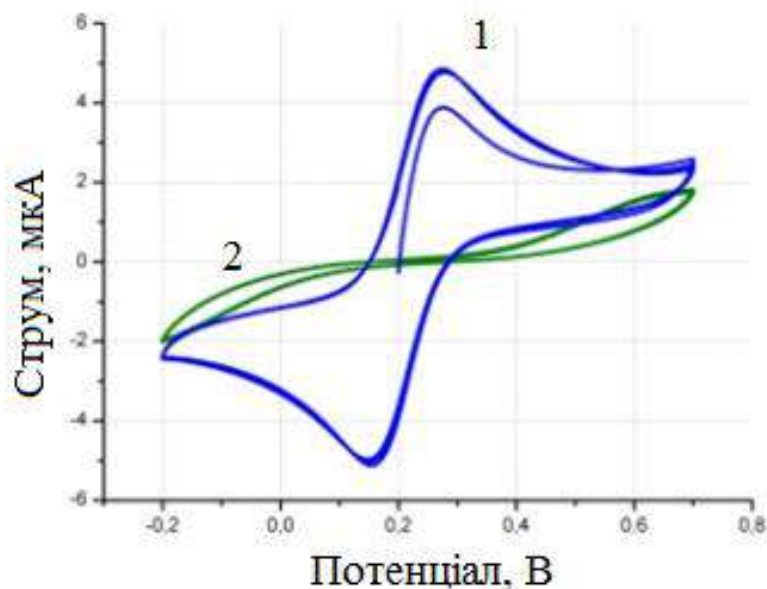


Рисунок 4.13. ЦВАМ скловуглецевого електроду без модифікації (1) та модифікованого ЛППС в розчині фосфатного буфера (рН 6.8) + 10^{-3} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ / $^{4-}$ за швидкості поляризації (2) $V = 100$ мВ/с.

Аналіз вольтамперограм, отриманих на скловуглецевому електроді модифікованому ЛППС, та порівняння з ЦВАМ на скловуглецевому електроді без ЛППС модифікації в цьому ж розчині, вказує на відсутність анодних і катодних піків для електроду з ЛППС (піки вироджуються в граничні струми). Очевидно, що така відмінність у поведінці скловуглецевих електродів модифікованих і не модифікованих ЛППС, пов'язана з різною адсорбційною здатністю поверхні. З Рис. 4.13 можна зробити висновок, що фарадеївський струм на скловуглецевому електроді модифікованому ЛППС пригнічується. Очевидно, що це зумовлено тим, що електрохімічно неактивна речовина (продукт електрохімічних реакцій) адсорбується на поверхні електрода і тим самим перешкоджає протіканню реакції на електроді. Це пригнічує електрохімічні процеси на електроді і призводить до зменшення сили струму на рівні повного пригнічення електрохімічної реакції.

4.3.1. Електрохімія редокс-проб внутрішнього і зовнішнього типу на скловуглецевих електродах з ЛППС модифікаціями

Серію циклічних вольтамперограм було отримано для скловуглецевих електродів з ЛППС, отриманих лазерними імпульсами з різною тривалістю (266 фс, 500 фс, 1 пс, 10 пс) та скловуглецевого електроду без модифікацій (Рис. 4.14). При цьому, застосовували окислювально-відновні медіатори: як внутрішньосферний ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), так і зовнішньосферний ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$), кожен у концентрації 10^{-3} М у водному розчині 0.1 М КСІ. Результати порівнювалися зі скловуглецевим електродом того ж геометричного розміру робочої області, як і СВ електрод з ЛППС.

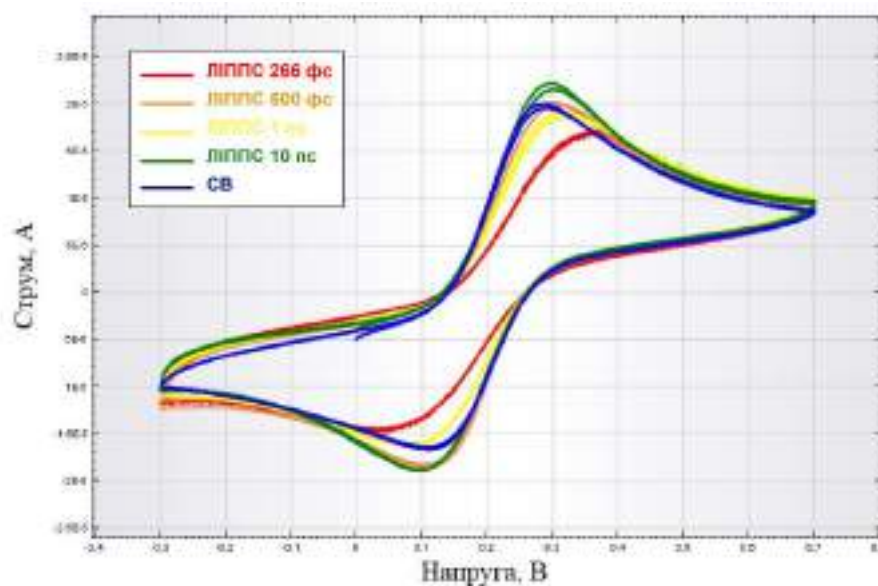


Рисунок 4.14. ЦВАМ 1 мМ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ на скловуглецевих електродах без модифікації та з ЛППС (відн. Ag/AgCl), отриманих лазерними імпульсами з різними тривалостями у водному розчині 0,1 М КСІ за швидкості сканування 100 мВ/с.

ЦВАМ на Рис. 4.14 ілюструють процес переносу електронів між скловуглецевим електродом з ЛППС і окислювально-відновним медіатором з

відповідним відновленням і окисненням його компонентів. Профілі ЦВАМ вказують, що $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ мають різні значення ΔE_p для СВ електродів з ЛППС, отриманих за різних значень тривалості лазерного імпульсу модифікації електродів, а саме: ΔE_p за $266 \text{ фс} > 1 \text{ пс} > 500 \text{ фс} > 10 \text{ пс}$. Таким чином, швидкість переносу електрона (ШПЕ) у такому порядку: $266 \text{ фс} < 1 \text{ пс} < 500 \text{ фс} < 10 \text{ пс}$.

Таблиця 4.1 ΔE_p значення вибраних електродних матеріалів.

Електродний матеріал	$\Delta E_p/\text{мВ}$ для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\Delta E_p/\text{мВ}$ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
СВ-ЛППС (266 фс)	250	181
СВ-ЛППС (500 фс)	150	52
СВ-ЛППС (1 пс)	172	63
СВ-ЛППС (10 пс)	162	63
СВ без ЛППС	163	67

Таблиця 4.2. Електрохімічні параметри $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на електродах зі скловуглецю, модифікованих ЛППС.

СВ-ЛППС	Швидкість розгортки потенціалу мВ/с	E_{pa} (В)	i_{pa} (мкА)	E_{pc} (В)	i_{pc} (мкА)
266 фс	25	0.29	8.871	0.12	-8.675
	50	0.312	12.322	0.101	-10.486
	100	0.323	14.751	0.073	-13.195
	250	0.38	19.964	0.02	-15.184
	500	0.433	27.137	-0.042	-16.028
500 фс	25	0.254	11.774	0.146	-11.659
	50	0.262	16.032	0.131	-15.104
	100	0.277	18.74	0.127	-19.019
	250	0.301	27.427	0.11	-24.404
	500	0.32	35.793	0.085	-28.868

Таким чином, за даними Рис. 4.14 можна зробити висновок, що топографія поверхні СВ-ЛППС сформованого за допомогою імпульсів з тривалістю 266 фс відрізняється від решти досліджених ЛППСС. Крім того, ЦВАМ СВ-електроду без модифікації найбільш близька до СВ-ЛППС отриманого імпульсами з тривалістю 1 пс, про що додатково свідчать електрохімічні параметри які наведені у таблицях 4.1 та 4.2.

Можна відзначити, що $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ є внутрішньосферним окислювально-відновним медіатором із властивою чутливістю до щільності електронних станів (ЩЕС) поблизу рівня Фермі вуглецевих матеріалів.

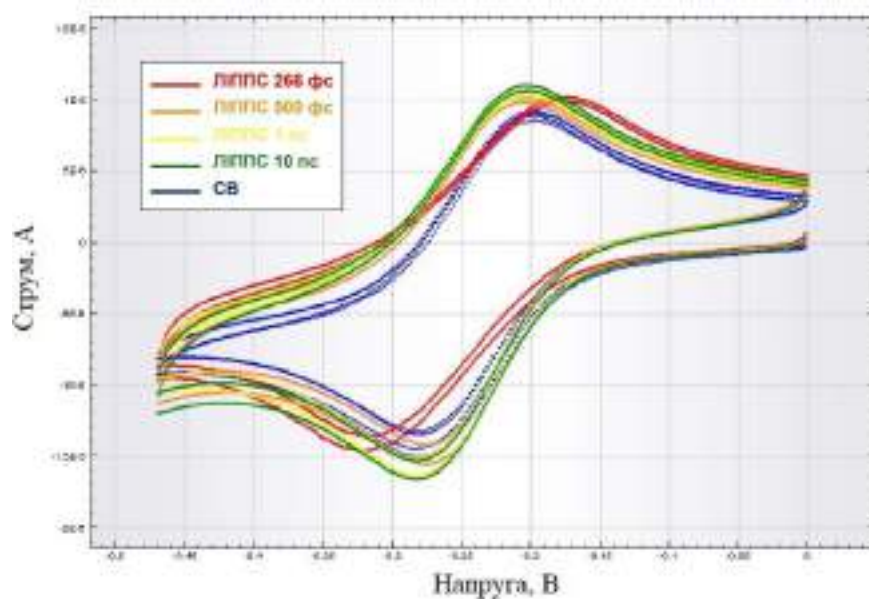


Рисунок 4.15. ЦВАМ 1 мМ $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6(\text{III})$ на СВ електродах з ЛППС та без модифікацій (відн. Ag/AgCl), виготовлених за лазерними імпульсами з різними тривалостями, у водному розчині 0,1 М KCl за швидкості сканування 100 мВ/с.

Для дослідження впливу топографії поверхні на електрохімічну поведінку, було проведено ЦВАМ дослідження на скловуглецевих електродах, з та без ЛППС модифікацій, отриманих за різних тривалостей лазерного імпульсу, з використанням окислювально-відновної пари $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+})$, яка нечутлива до

поверхневих хімічних структур. Таким чином, поверхневі ефекти, що впливають на перенесення електрона, зведені до мінімуму, а топографія електроду є основним фактором, що впливає на електрохімічну поведінку (Рис. 4.15).

На Рис. 4.16 показані ЦВАМ ЛППС модифікацій отриманих різними тривалостями лазерного імпульсу, з яких можна оцінити ємнісні струми. З рисунку видно, що найбільші ємнісні струми характерні для СВ-ЛППС, отриманого за тривалості імпульсу 266 фс. Послідовність зменшення ємнісних струмів наступна: 266 фс > 1 пс > 500 фс > 10 пс. Варто зауважити, що та сама послідовність (у залежності від типу ЛППС) спостерігається і для фарадеївських струмів.

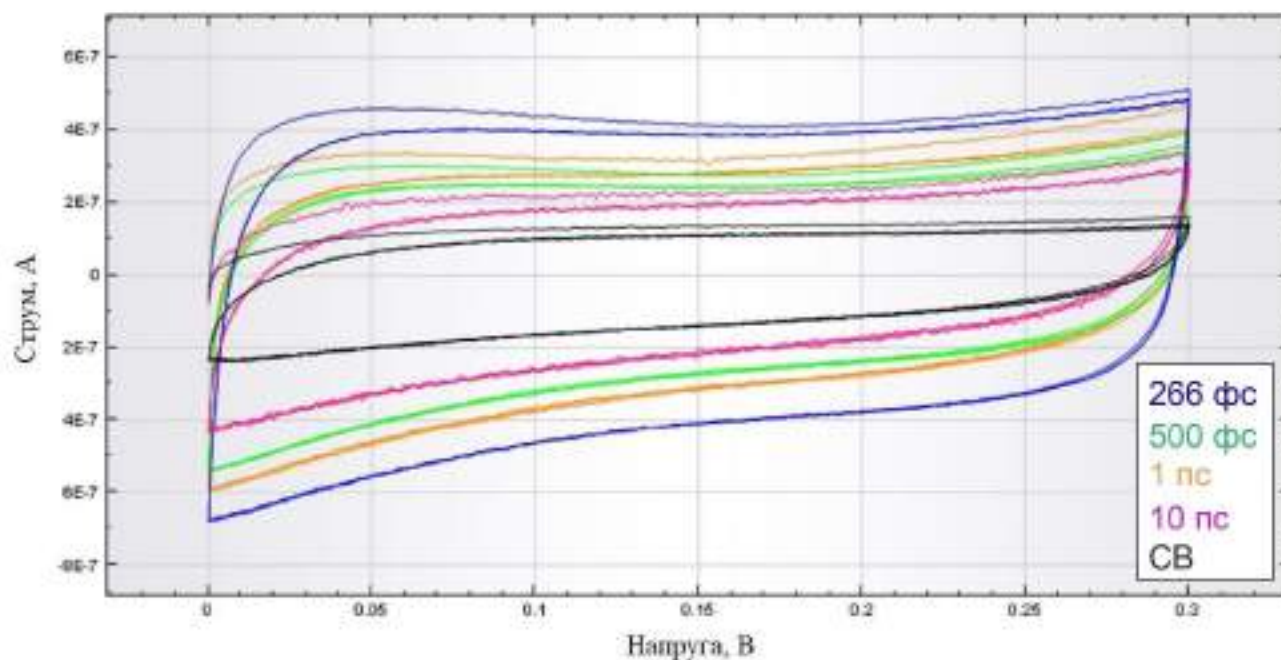


Рисунок 4.16. Ємнісні струми скловуглецевих електродів без ЛППС та з ЛППС, отриманих за різної тривалості лазерного імпульсу.

Таким чином, можна зробити висновок, що чим більші ємнісні струми, тим більша площа електроактивної поверхні згідно з рівнянням Рендлса–Шевчика (4.1), що впливає в свою чергу на редокс-властивості електродних матеріалів.

$$I = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

, де I – максимальний струм, n – кількість електронів перенесених під час окисно-відновної реакції, F – стала Фарадея, A – площа робочої поверхні електроду, C – концентрація, v – швидкість сканування, D – коефіцієнт дифузії, R – універсальна газова стала, T – температура.

Очевидно, що у результаті лазерної обробки змінилась не тільки топографія поверхні, а й її хімічні властивості. Тому, зі зростанням, електроактивної площі електроду зростає і вплив поверхневої хімії електрода, що і спостерігається на Рис. 4.14 – 4.15.

4.3.2. Електрохімія редокс-проб внутрішнього і зовнішнього типу на електродах з неіржавної сталі з ЛППС модифікаціями

Неіржавні сталі не є природними благородними матеріалами як золото або платина, які більш менш інертні в більшості середовищ. Неіржавна сталь це сплав заліза яке стійке до іржі і корозії завдяки вмісту 10.5 - 18% хрому та зазвичай нікелю. Основний легуючий елемент нержавіючих сталей це хром, який підвищує механічні властивості сталі і сприяє утворенню на її поверхні тонкого шару оксидів, що покращує електродний потенціал сталі і підвищує її корозійну стійкість. Вона підвищується не монотонно, а стрибкоподібно. Перший поріг корозійної стійкості досягається за концентрації хрому, що дорівнює 10.5%. За збільшення вмісту хрому до 18% або до 25 – 28% досягається другий поріг корозійної стійкості, а також спостерігається подальше підвищення корозійної стійкості сталі. Інші елементи сплаву, наприклад, молібден та азот покликані покращувати корозійний опір у корозійних середовищах.

Результати досліджень ЦВАМ редокс-проб внутрішнього і зовнішнього типу на електродах з неіржавної сталі з ЛППС модифікаціями наведені на Рис. 4.17 та 4.18 відповідно. Рис. 4.17 дозволяє зробити висновок, що у області дослідження потенціалів окислювально-відновних процесів фероціаніду калію на електродах з неіржавної сталі не спостерігалось. Істотно інша редоксповедінка спостерігалась для модифікованого ЛППС електроду з неіржавної сталі, що виявлялось наявністю катодного піку (Рис. 4.17). Набуття електрохімічних властивостей неіржавної сталі після обробки фемтосекундними та пікосекундними лазерними імпульсами можна пояснити, модифікацією тонкого пасивного шару сталеві поверхні, від якого залежить корозійний опір неіржавної сталі. Цей шар складається головним чином з хромованого окису, який формується в реакції з киснем, що міститься в повітрі. Для самовідновлення після пошкодження цього шару сталь повинна містити принаймні 12% хрому. Якщо марка сталі вибрана правильно і відповідає умовам експлуатації, шар відновлюється після пошкодження.

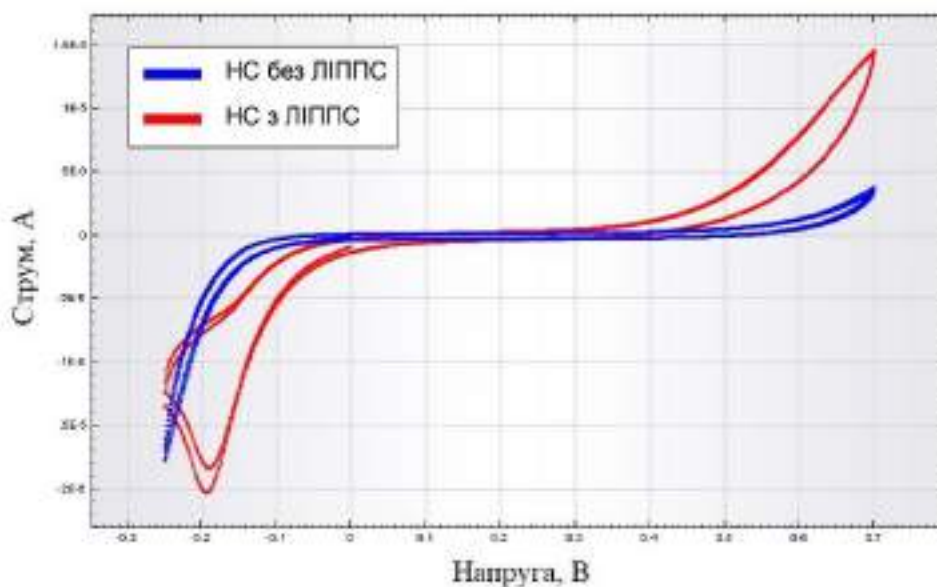


Рисунок 4.17. ЦВАМ електродів з неіржавної сталі модифікованої ЛППС (червона криві) і без модифікації (синя крива) (відн. $Ag/AgCl$) у водному розчині $0.1 M KCl$, що містить $1 mM Fe(CN)_6^{3-/4-}$ та виміряна за швидкості сканування $100 mV/s$.

Редокс поведінка хлорид гексаамінурутению(III) на електродах з неіржавної сталі, модифікованої ЛППС (криві червоного кольору) і без модифікацій (крива синього кольору), показана на Рис. 4.18. Як видно з Рис. 4.18, потенціал, що відповідає піковому струму відновлення на електроді з неіржавної сталі з ЛППС становить $-0.18 V$, у той час як для немодифікованого ЛППС електроду це значення складає $-0.27 V$. Така, досить велика різниця свідчить про те, що на електроді з ЛППС процес переносу електрону більш полегшений, що може пояснити зміною захисного поверхневого шару оксидів хрому після лазерної обробки, як описано вище. Крім того, електрохімічна поведінка неіржавної сталі з ЛППС, також має залежати від тривалості часу, який пройшов після лазерної модифікації.

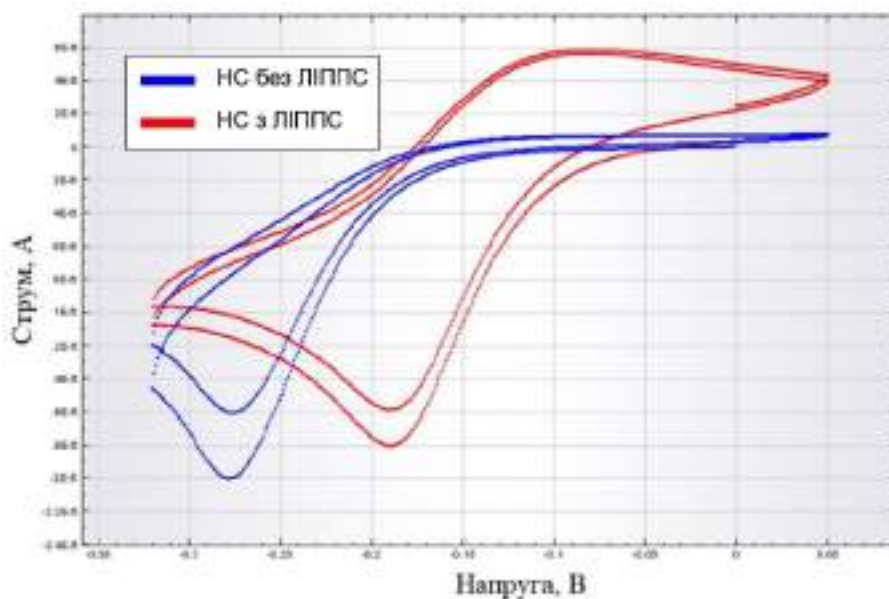


Рисунок 4.18. ЦВАМ електродів з неіржавної сталі модифікованого ЛППС (червона криві) і без модифікації (синя крива) (відн. $Ag/AgCl$) у водному розчині $0.1 M KCl$, що містить $1 mM Ru(NH_3)_6(III)$ та виміряна за швидкості сканування $100 mV/s$.

4.4. Анігіляційна ЕХЛ на електродах з ЛППС модифікаціями і без

Приклад кінетичних кривих залежності інтенсивності анігіляційної ЕХЛ 9,10-дифенілантрацену (ДФА) у $0.05 M$ тетрабутиламонію перхлорат (ТБАП) у диметилформаміді (ДМФ) на СВ електроді з ЛППС (а) і без (б) наведено на Рис. 4.19.

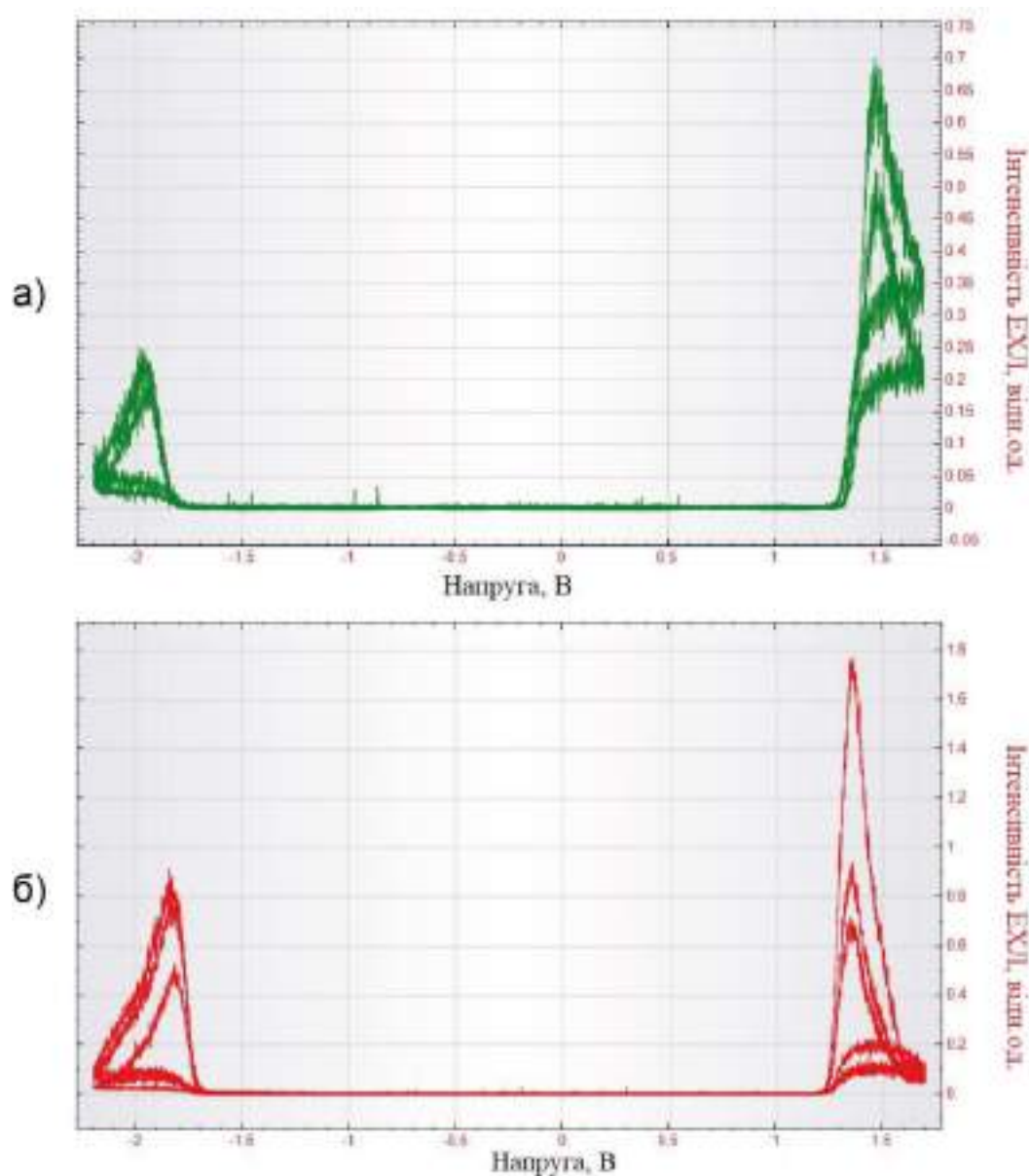


Рисунок 4.19 Анігільційна ЕХЛ 0,1 мМ ДФА у 0.05М ТБАП на скловуглецевому електроді з ЛППС (а) і без (б) за швидкості сканування 100 мВ/с.

На Рис. 4.19 зображено як у анодній, так і у катодній областях електролізу спостерігалась ЕХЛ, викликана рекомбінацією аніон та катіон-радикалів ДФА у апротонному розчиннику. Однак інтенсивність ЕХЛ відрізнялась для СВ електроду з ЛППС і без модифікації. Крім того, характер цієї відмінності був різним у катодній і анодній областях. На Рис. 4.20 наведено графіки залежності інтенсивності анігільційної ЕХЛ ДФА у катодній (а) і анодній (б) областях в

залежності від швидкості розгортки потенціалу на електроді з і без ЛППС модифікації.

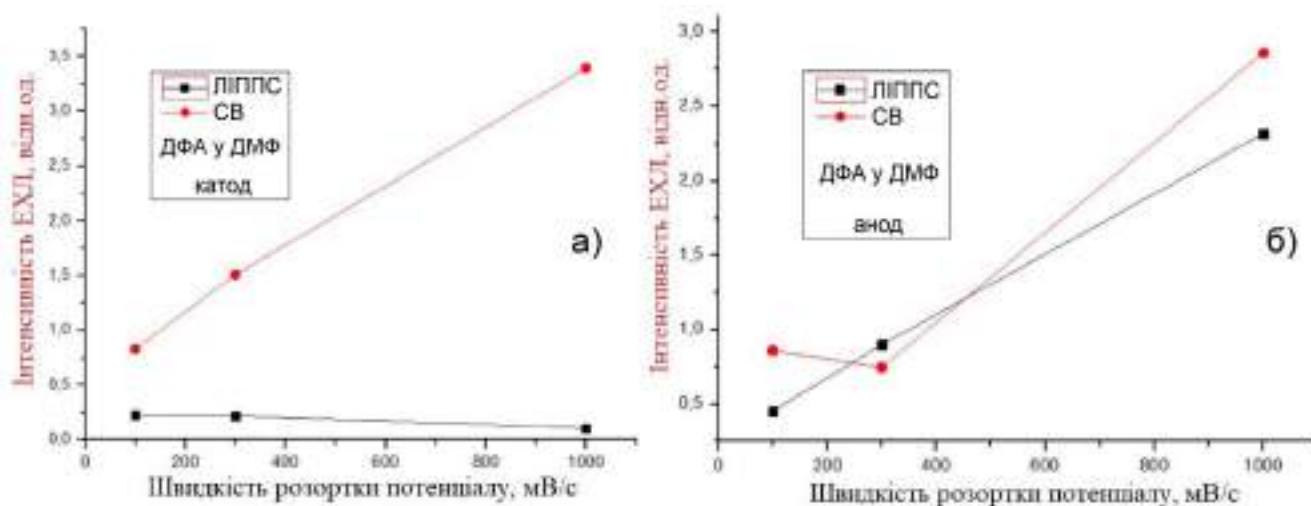


Рисунок 4.20 Залежність інтенсивності ЕХЛ (0.1 мМ ДФА у розчині диметилформаміду з 0.05 М ТБАП) від швидкості розгортки потенціалу, значення максимальних піків у катодній (а) та анодній (б) областях електролізу.

Відмінності у інтенсивності ЕХЛ (Рис. 4.20а) можна пояснити впливом топографії поверхні ЛППС. Розгалужені поверхневі мікронні і субмікронні структури призводять до певної затримки у дифузії аніон-катіон радикалів ЕХЛ-люмінофору, взаємодія яких могла б призводити до анігіляційної ЕХЛ. Враховуючи, що час життя катіон-радикалів у ДФА мають менший час життя, чим аніон-радикалів і становлять доли секунди, то на ЛППС електродах вони не встигають рекомбінувати через наявність мікро- та субмікронних структур, що впливають на зменшення інтенсивності ЕХЛ у катодній області.

4.5. ЕХЛ зі співреагентом на електродах які модифіковано ЛППС

На Рис. 4.21 зображені залежності інтенсивності ЕХЛ зі співреагентом на скловуглецевих електродах без модифікацій та з ЛППС модифікаціями

виготовленими з різними тривалостями імпульсу лазера (266 фс, 500 фс, 1 пс, 10 пс).

З Рис. 4.21 можна зробити висновок, що кінетика ЕХЛ на СВ електроді без модифікацій і СВ електродах, модифікованих ЛППС відрізняється. Особливо відмінним є характер зворотного ходу ЕХЛ. При цьому кінетика ЕХЛ на ЛППС структурах подібна, відмінність лише полягає у інтенсивності ЕХЛ-сигналу.

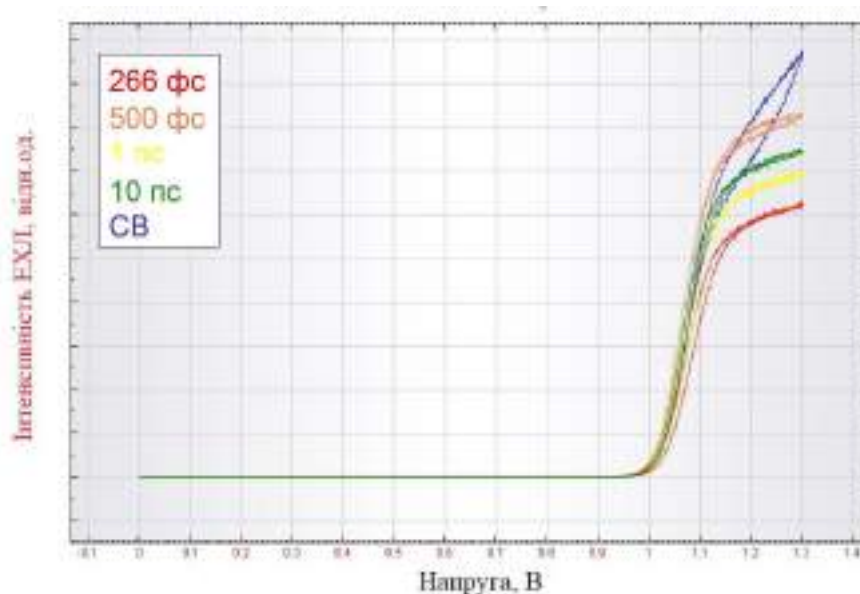


Рисунок 4.21. Графіки інтенсивності ЕХЛ зі співреагентом системи 0.1 мМ ТБР + 10 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на СВ електродах з ЛППС сформованих з різними тривалостями лазерного імпульсу.

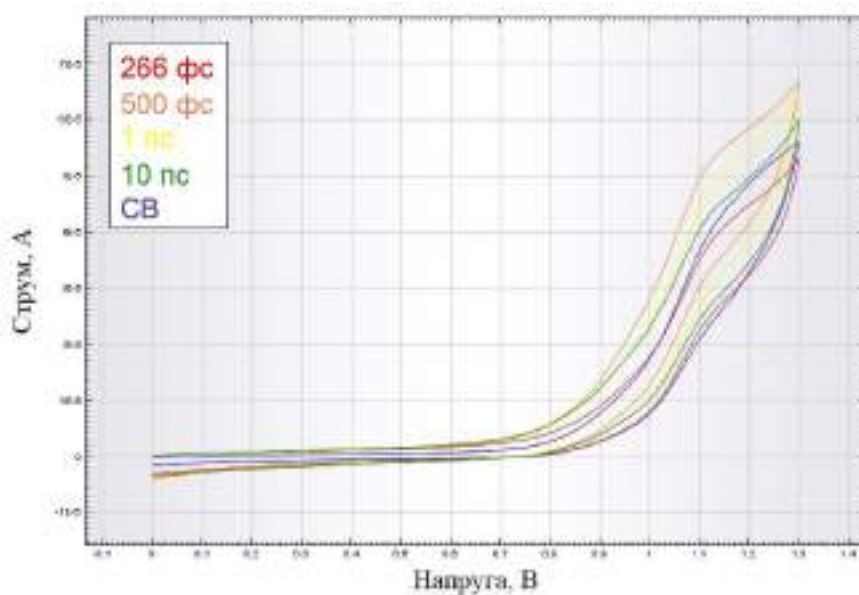


Рисунок 4.22. Графіки інтенсивності струмів під час ЕХЛ зі співреагентом системи 0.1 мМ ТБР + 10 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на СВ електродах з ЛППС сформованих лазерного імпульсу з різними тривалостями.

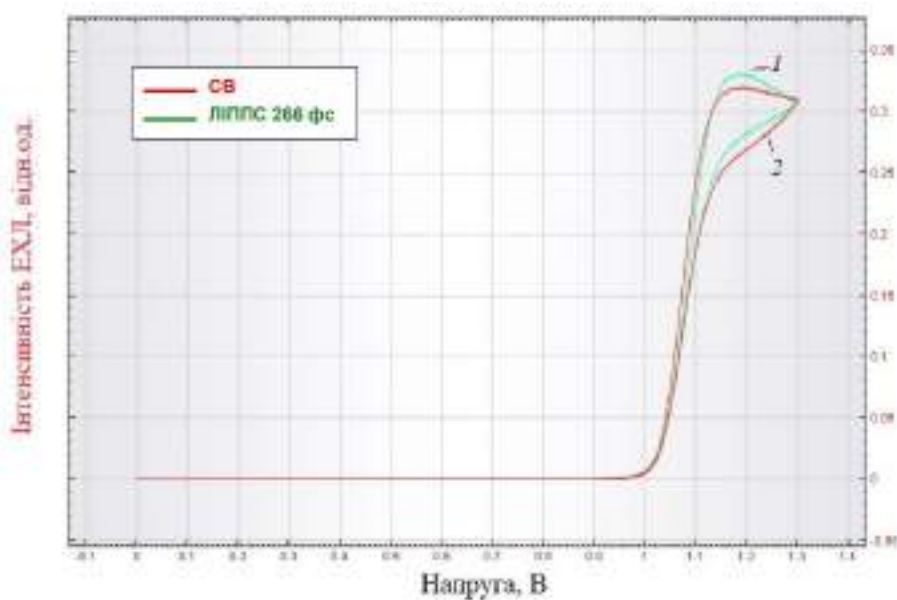


Рисунок 4.23. Інтенсивність ЕХЛ зі співреагентом системи 0.1 мМ ТБР + 2 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на СВ-електродах з ЛППС та без модифікації за швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с.

На Рис. 4.22 зображені графіки інтенсивності струмів під час вимірювань ЕХЛ зі співреагентом у системи 0.1 мМ ТБР + 10 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на СВ електродах з ЛППС отриманих різними тривалостями лазерного імпульсу. З Рис. 4.22 можна зробити висновок, що порядок зміни струмів на СВ електроді без модифікацій, та електроді з ЛППС відрізняється від порядку зміни інтенсивностей ЕХЛ (Рис. 4.21). Це свідчить про те, що топографія і хімічні властивості поверхні по різному впливають на ЕХЛ та електрохімічні процеси. Підтвердженням цьому є залежності ЕХЛ та електрохімічного сигналу від швидкості розгортки потенціалу, як показано на Рис. 4.23 – 4.26.

З отриманих графіків можна зробити висновок, що на кінетику ЕХЛ та електрохімічного сигналу також впливає концентрація співреагенту і швидкість розгортки потенціалу. Так, за концентрації ТПА 2 мМ і швидкості розгортки 5 мВ/с, кінетика ЕХЛ на СВ електроді з ЛППС і без ЛППС практично співпадає. У той час, характер електрохімічних залежностей є відмінним, а саме: на СВ електроді з ЛППС значення струмів значно більше (Рис. 4.24а). Для того, щоб показати, як швидкість розгортки потенціалу впливає на кінетику ЕХЛ- та ЕХ сигналу, було отримано дані зображені на Рис. 4.24 та Рис. 4.25, що відповідають швидкості сканування 5 мВ/с та 500 мВ/с відповідно.

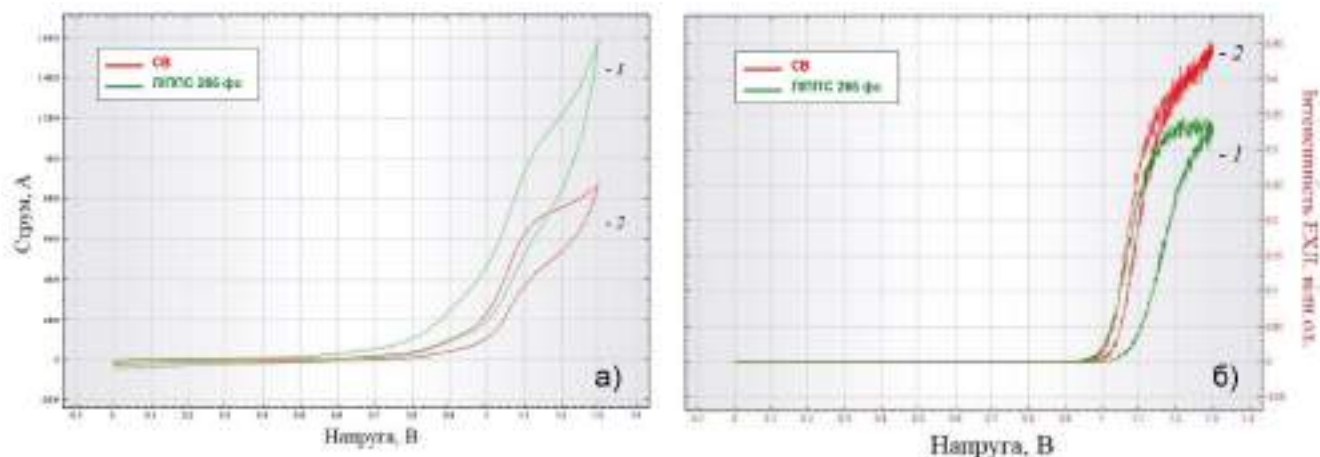


Рисунок 4.24. Інтенсивність струму (а) та ЕХЛ зі співреагентом (б) системи 0.1 мМ ТБР + 2 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на СВ електродах з ЛППС та без за швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с.

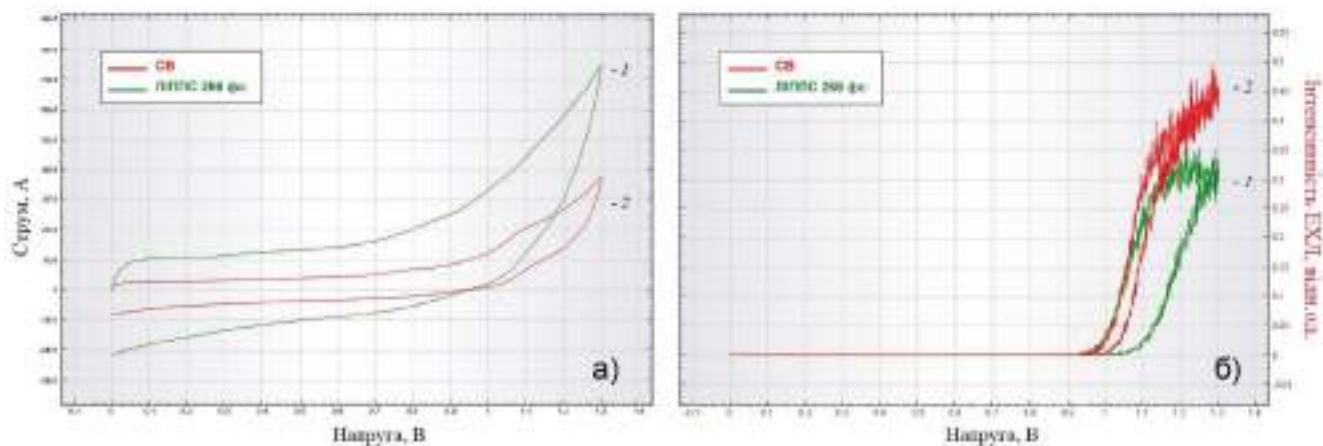


Рисунок 4.25. Інтенсивність струму (а) та ЕХЛ зі співреагентом (б) системи 0.1 мМ ТБР + 2 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на СВ електродах з ЛППС та без модифікації за швидкості розгортки потенціалу 500 мВ/с.

Для демонстрації впливу збільшення концентрації співреагенту ТПА на ЕХЛ та ЕХ сигнал, було отримано залежності за концентрації 10 мМ, на різних швидкостях розгортки потенціалу, а саме 5 мВ/с (Рис. 4.26); 500 мВ/с (Рис. 4.27); 1000 мВ/с (Рис. 4.28);

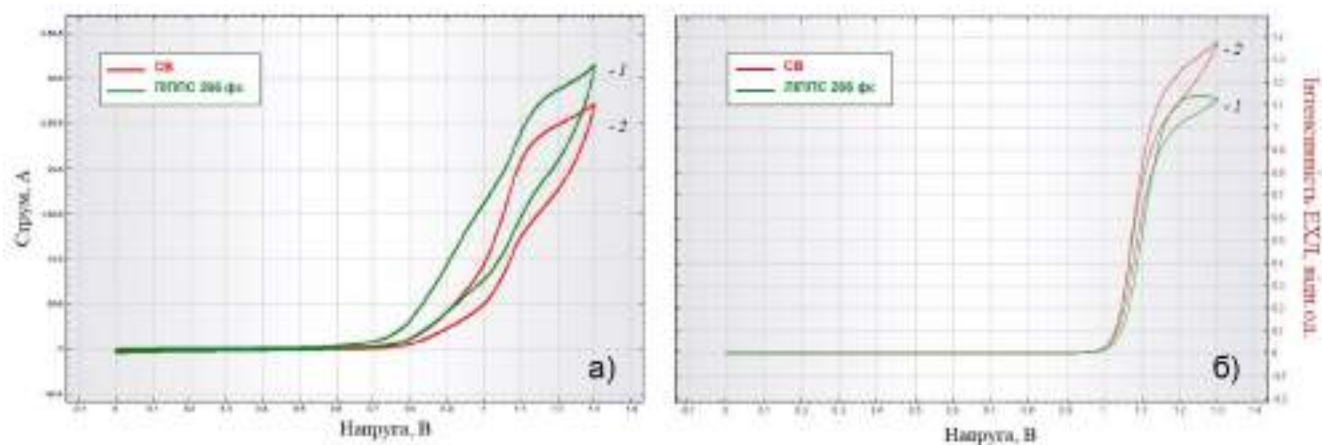


Рисунок 4.26. Інтенсивність струму (а) та EXЛ реакція (б) системи 0.1 мМ ТБР + 10 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на СВ-електродах з ЛППС та без модифікації за швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с.

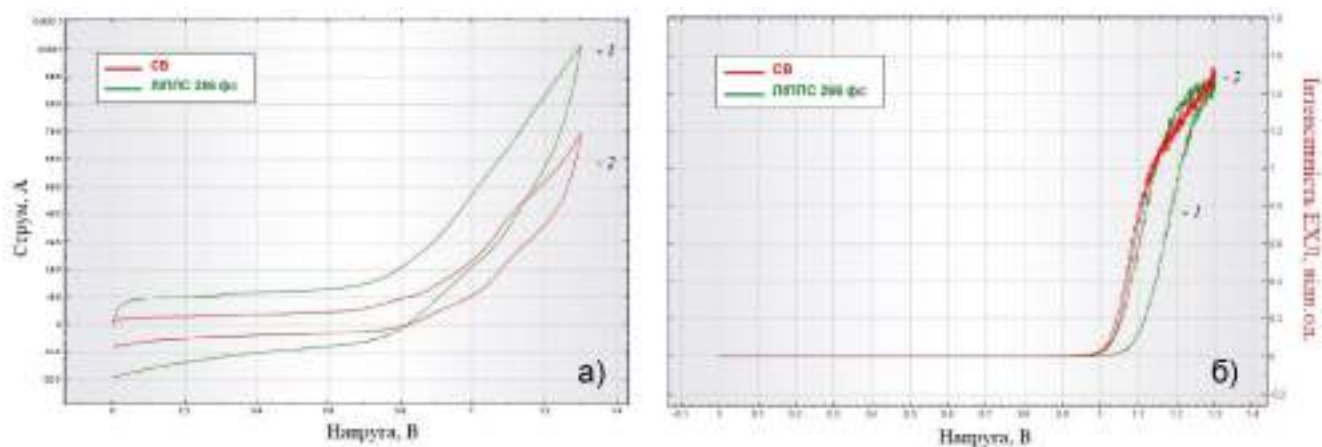


Рисунок 4.27. Інтенсивність струму (а) та EXЛ зі співреагентом (б) системи 0.1 мМ ТБР + 10 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на СВ електродах з ЛППС та без модифікації за швидкості розгортки потенціалу 500 мВ/с.

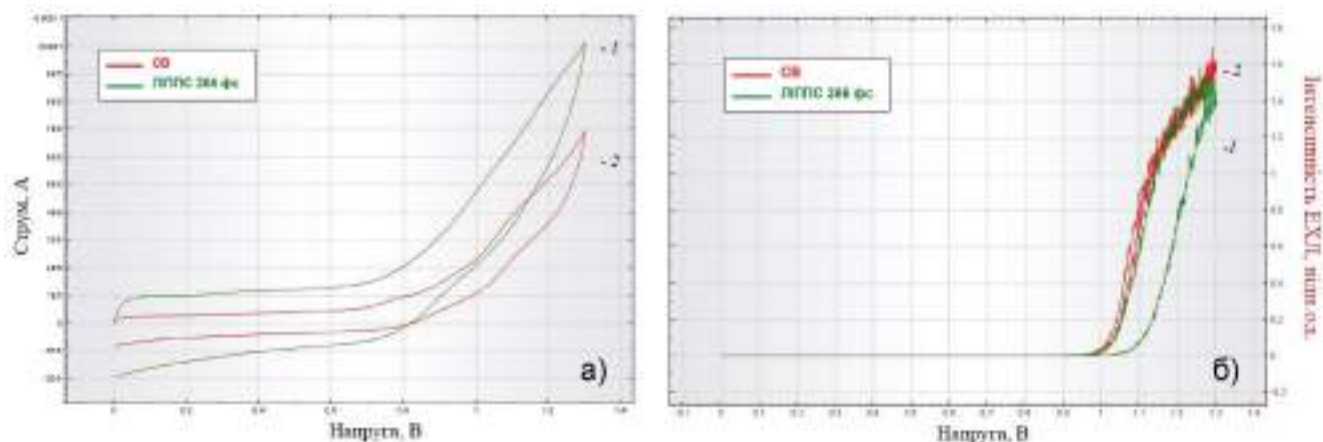


Рисунок 4.28. Інтенсивність струму (а) та ЕХЛ зі співреагентом (б) системи 0.1 мМ ТБР + 10 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на СВ електродах з ЛППС та без модифікації за швидкості розгортки потенціалу 1000 мВ/с.

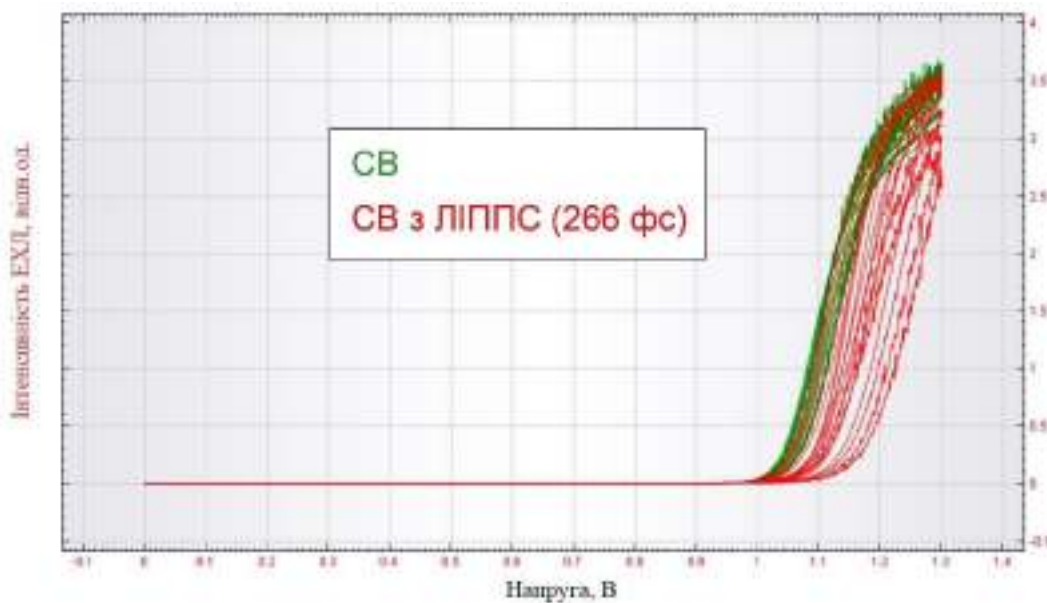


Рисунок 4.29. Інтенсивність ЕХЛ системи 0.1 мМ $Ru(bpy)_2^{+3}$ з 30 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) в залежності від швидкості розгортки потенціалу на референтному СВ-електроді (зелені криві) та на СВ ЛППСС електроді (червоні криві).

Кінетика зміни інтенсивності ЕХЛ сигналу в залежності від наведеного потенціалу для різних швидкостей розгортки потенціалу (5 мВ/с; 10 мВ/с; 20 мВ/с;

50 мВ/с; 100 мВ/с; 500 мВ/с; 750 мВ/с; 1000 мВ/с) для СВ електроду модифікованого і не модифікованого ЛППС, для різних значень концентрації ТПА наведено на Рис. 4.39.

З Рис. 4.29 можна зробити висновок, що для концентрації ТПА 10 мМ на СВ електроді з ЛППС, кінетика і інтенсивність ЕХЛ відрізняється в залежності від швидкості розгортки потенціалу. Вона проявляється у тому, що:

1. На СВ електроді з ЛППС ЕХЛ-сигнал дещо затримується зі зростанням швидкості розгортки потенціалу. У свою чергу, на кінетику ЕХЛ на СВ-електроді без ЛППС модифікації такої залежності не спостерігається. Таку відмінність у кінетиці можна пов'язати з відмінністю топографії поверхні модифікованого ЛППС та немодифікованому СВ електроді.
2. На СВ електроді з ЛППС інтенсивність ЕХЛ-сигналу на високих швидкостях розгортки менша ніж на СВ електроді.

Обидві відмінності можна пояснити тим, що наявність заглибин мікронних і субмікронних розмірів на СВ з ЛППС, призводить до того, що зі зростанням швидкості розгортки потенціалу, молекули ТПА та його окислених форм не встигають дифундувати до електроду, що призводить до затримки певних стадій ЕХЛ реакцій.

На високих швидкостях зворотній хід ЕХЛ на СВ електродах з ЛППС затримується, у порівнянні з СВ електродами без модифікації. Причина цього може полягати в тому, що співреагент не встигає дифундувати всередину борозни ЛППС. На низькій швидкості розгортки потенціалу швидкість електроокислення радикалів (A^+) суттєво менша, ніж за високої, тому концентрація співреагенту виявляється достатньою для наступної ЕХЛ реакції.

4.6. Вплив зміни хімізму поверхні електродів з і без ЛППС на інтенсивність ЕХЛ системи $\text{Ru}(\text{bpy})^{2+}/\text{ТПА}$

Дослідження ролі хімізму поверхні СВ електродів з ЛППС модифікацією і без модифікації проводилось опосередкованими методами. Було виявлено, що після обробки поверхні електроду хромовою сумішшю, а також у залежності від кількості циклів ЦВАМ, залежності максимальної інтенсивності від швидкості розгортки потенціалу відрізнялись (Рис. 4.30). З графіка можна зробити висновок, що у першому циклі експерименту щодо дослідження максимальної інтенсивності ЕХЛ від швидкості розгортки потенціалу, після використання хромової суміші інтенсивність ЕХЛ на СВ електроді з ЛППС зменшилась. Крім того, змінився і характер залежності максимальних значень ЕХЛ від швидкості розгортки потенціалу, який став обернено пропорційним. Можна зауважити, що для СВ електроду без ЛППС цей характер став прямопропорційним. У другому циклі експерименту максимальна інтенсивність ЕХЛ зросла і стабілізувалась, тобто не змінювалась від швидкості розгортки потенціалу.

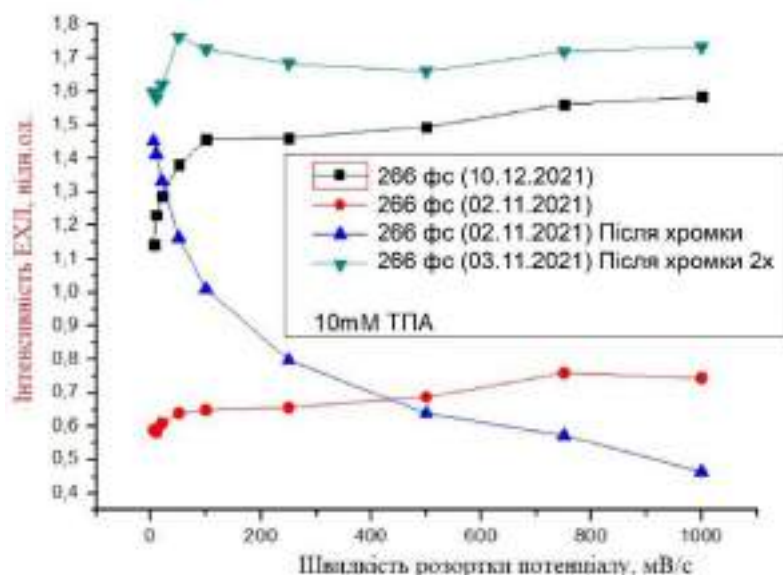


Рисунок 4.30. Залежності інтенсивності максимальних значень ЕХЛ ЛППС електродів до і після обробки хромовою сумішшю.

4.7. ЕХЛ системи ТБР/ТПА на електродах з неіржавної сталі з ЛППС і без модифікації

На Рис. 4.31 наведено графіки інтенсивності ЕХЛ системи зі співреагентом ТБР/ТПА у фосфатному буфері на електродах з неіржавної сталі (НС) модифікованих і не модифікованих ЛППС (зелені крива – 266 фс НС ЛППС, червона НС електрод).

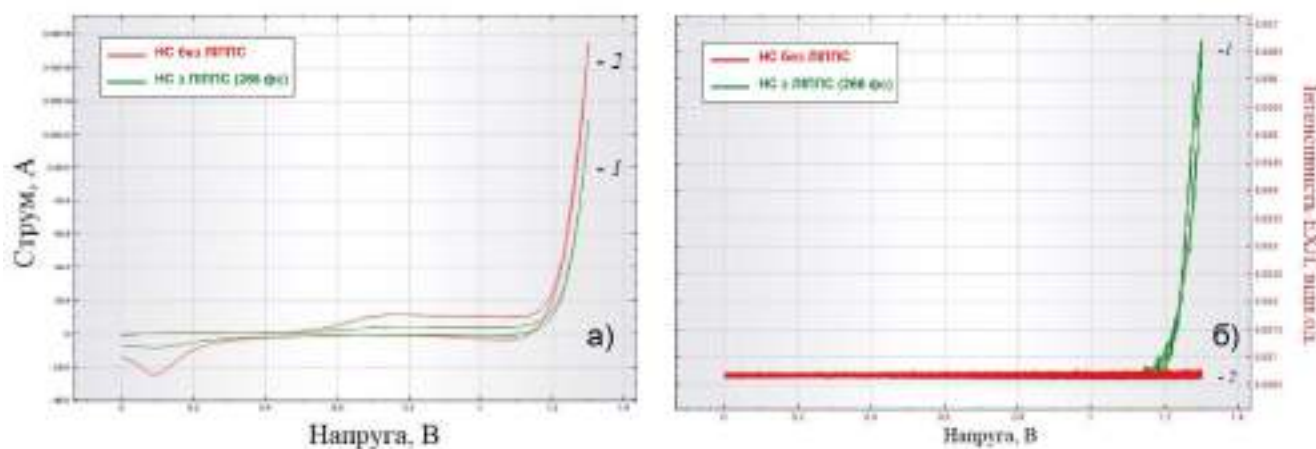


Рисунок 4.31. Інтенсивність струму (а) та ЕХЛ зі співреагентом (б) системи 0.1 мМ ТБР + 2 мМ ТПА у фосфатному буфері (рН 6.7) на НС електродах з та без ЛППС за швидкості розгортки потенціалу 100 мВ/с.

З Рис. 4.31 можна зробити висновки, що на НС електродах модифікованих ЛППС, на відміну від немодифікованих електродів, можлива ЕХЛ зі співреагентом. Це свідчить про перспективи використання НС ЛППС електродів у ЕХЛ-аналізі рідин.

Варто зауважити, що у порівнянні зі скловуглецевими електродами, електроди на основі НС є на кілька порядків дешевшими. Тому, подальші дослідження НС електродів у контексті наноструктурування фемтосекундними та наносекундними лазерними імпульсами для аналітичних застосувань мають

економічні переваги, у порівнянні з широко розповсюдженими скловуглецевими електродами.

Висновки до розділу 4

1. АСМ вимірювання встановили наявність структур на трьох розмірних рівнях: мікроборозни, субмікронні борозни та нанорозмірні структури, виникнення яких пов'язано з інтерференцією лазерного променя на поверхні матеріалу. Дослідження топографії поверхні зразків виявило закономірність параметру кроку сканування зразка лазерним променем та рівномірністю нанесення ЛППС модифікацій.
2. Встановлено, що модифікації матеріалів фемтосекундними та пікосекундними лазерними імпульсами призвели до зміни топографії і хімізму поверхні електродів, що відповідно, відобразилось на: електрохімічній поведінці редокс-систем: ферроціанід калію, хлорид гексааміну рутенію(III); ЕХЛ-поведінці ДФА (під час анігіляційної ЕХЛ) та комплексу трисбїпїридил рутенію (під час ЕХЛ зі співреагентом з трипропіламіном).
3. Отримано відомості про взаємозв'язок між параметрами лазерної модифікації, зокрема, тривалістю імпульсу лазера (266 фс, 500 фс, 5 пс, 10 пс) та на довжинах хвиль (1030 нм, 515 нм і 343 нм) з топографією поверхні скловуглецю та неіржавної сталі, а також їх електрохімічними та ЕХЛ-властивостями.
4. Встановлено збільшення ємнісних струмів електродів зі скловуглецю та неіржавної сталі після ЛППС модифікації, що пов'язано прямою залежністю зі збільшенням робочої поверхні електродів у порівнянні з полірованими електродами.
5. Встановлено, що ЛППС модифікація електродів з неіржавної сталі запобігає взаємодії плоских металевих поверхонь з молекулами люмінофорів, що призводило до гасіння люмінесценції через затухання дипольних осциляторів.

ВИСНОВКИ

1. Вперше зафіксовано процес «активації» поверхні НК CsPbBr_3 , з використанням короткотривалого (20 с) УФ-опромінювання шляхом часткової десорбції олеїнової кислоти з поверхні нанокристалів, що призводить до кращого доступу молекул співреагенту трипропіламіну до поверхні НК та забезпечення сприятливих умов для ЕХЛ реакції.
2. Встановлено вплив довготривалого (до 33 хв) УФ-опромінювання на стабільність НК CsPbBr_3 , яке призводить до руйнування кристалічної структури, що підтверджено ПЕМ вимірюваннями та зниженням інтенсивності люмінесценції та зміщення максимумів поглинання та люмінесценції в залежності від часу опромінення.
3. Шляхом стабілізації НК CsPbBr_3 полімером поліметилметакрилат та нанесення їх у вигляді тонких плівок методом spin-coating, модифіковано поверхню робочого електроду. З використанням модифікованого електроду досягнуто стабільної ЕХЛ реакції зі співреагентом трипропіламіном впродовж багаторазових вимірювань у розчині фосфатного буферу.
4. Встановлено механізми формування багатокомпонентних НК як потенційних модифікаторів електродів, за допомогою імпульсної лазерної абляції, а саме первинної та вторинної взаємодії лазерного променя з цільовим матеріалом та з уже сформованими наночастинками відповідно. Встановлено, що вторинна взаємодія лазерного променя з синтезованими нанокристалами призводить до утворення аморфних наночастинок та агломератів наночастинок, що утворились в результаті повного розплавлення або сплавлення частинок відповідно.
5. Встановлено закономірність яка свідчить, що при зростанні температури плавлення цільового матеріалу, збільшується середній розмір отриманих наночастинок. Встановлено, що лазерна абляція матеріалу відбувається більш

ефективно у хлороформі, ніж у водному розчині через більш низьку теплопровідність хлороформу, який не дає розсіятись тепловій енергії яка передається матеріалу лазерним імпульсом.

6. Вперше проведено синтез НК CeAlO_3 зі структурою перовскіту за допомогою методу імпульсної лазерної абляції. Встановлено скорочення часу згасання люмінесценції у порівнянні з об'ємним матеріалом у 4 рази з 16 нс до 4 нс, що може бути пов'язано з більшою кількістю поверхневих дефектів, таких як пастки, що характерно для високодефектної структури нанокристалів.
7. Встановлено збільшення ємнісних струмів електродів зі скловуглецю та неіржавної сталі після ЛППС модифікації, що пов'язано прямою залежністю зі збільшенням робочої поверхні електродів у порівнянні з полірованими електродами.
8. Встановлено, що ЛППС модифікація електродів з неіржавної сталі запобігає взаємодії плоских металевих поверхонь з молекулами люмінофорів, що призводило до гасіння люмінесценції через затухання дипольних осциляторів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Vasytkovskyi. V. et.al., “Laser-induced nanoparticles in electroanalysis: Review,” *Functional Materials*, vol. 28, no. 2, Jun. 2021. <https://doi.org/10.15407/fm28.02.210>
2. V. Vasytkovskyi, 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, <https://doi.org/10.3390/cryst13030455>
3. R. Pyati, M. M. Richter, ECL—Electrochemical luminescence, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, vol. 103, pp. 12–78 (2007) <https://doi.org/10.1039/b605635k>
4. R. Zhang, Z. Ding, *Electrochemiluminescence Biochemical Sensors*, *Biochemical Sensors*, pp. 125–212 (2021) https://doi.org/10.1142/9789811238031_0004
5. W. Miao, *Electrogenerated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications*, *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 7, pp. 2506–2553 (2008) <https://doi.org/10.1021/cr068083a>
6. S. Majeed, W. Gao, Y. Zholudov, K. Muzyka, G. Xu, *Electrochemiluminescence of Acridines*, *Electroanalysis*, vol. 28, no. 11, pp. 2672–2679 (2016) <https://doi.org/10.1002/elan.201600209>
7. J. Sun, H. Sun, Z. Liang, *Nanomaterials in Electrochemiluminescence Sensors*, *ChemElectroChem*, vol. 4, no. 7, pp. 1651–1662 (2017) <https://doi.org/10.1002/celec.201600920>
8. Y. Yuan, J. Li, G. Xu, Chapter 4. *Electrochemiluminescence Coreactants*, *Detection Science*, pp. 92–133 (2019) <https://doi.org/10.1039/9781788015776-00092>
9. A. Zanutt, A. Fiorani, S. Canola, T. Saito, N. Ziebart, S. Rapino, S. Rebecani, A. Barbon, T. Irie, H.-P. Josel, F. Negri, M. Marcaccio, M. Windfuhr, K. Imai, G. Valenti, F. Paolucci, *Insights into the mechanism of coreactant*

- electrochemiluminescence facilitating enhanced bioanalytical performance, *Nature Communications*, vol. 11, no. 1 (2020) <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16476-2>
10. Y. Zholudov, N. Lysak, D. Snizhko, O. Reshetniak, G. Xu, Electrochemiluminescence analysis of tryptophan in aqueous solutions based on its reaction with tetraphenylborate anions, *The Analyst*, vol. 145, no. 9, pp. 3364–3369 (2020) <https://doi.org/10.1039/d0an00229a>
 11. L. Cumba, Y. Pellegrin, F. Melinato, R. J. Forster, Enhanced Electrochemiluminescence from 3D Nanocavity Electrode Arrays, *Sensors and Actuators Reports*, vol. 4, p. 100082 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100082>
 12. G. Valenti, A. Fiorani, H. Li, N. Sojic, F. Paolucci, Essential Role of Electrode Materials in Electrochemiluminescence Applications, *ChemElectroChem*, vol. 3, no. 12, pp. 1990–1997 (2016) <https://doi.org/10.1002/celec.201600602>
 13. W. Gao, K. Muzyka, X. Ma, B. Lou, G. Xu, A single-electrode electrochemical system for multiplex electrochemiluminescence analysis based on a resistance induced potential difference, *Chemical Science*, vol. 9, no. 16, pp. 3911–3916 (2018) <https://doi.org/10.1039/c8sc00410b>
 14. L. Bouffier, S. Arbault, A. Kuhn, N. Sojic, Generation of electrochemiluminescence at bipolar electrodes: concepts and applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 408, no. 25, pp. 7003–7011 (2016) <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9606-9>
 15. K. Muzyka, M. Saqib, Z. Liu, W. Zhang, G. Xu, Progress and challenges in electrochemiluminescent aptasensors, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 92, pp. 241–258 (2017) <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.01.015>
 16. M. Rizwan, N. Mohd-Naim, M. Ahmed, Trends and Advances in Electrochemiluminescence Nanobiosensors, *Sensors*, vol. 18, no. 2, p. 166 (2018) <https://doi.org/10.3390/s18010166>

17. L. Bouffier and N. Sojic, "Chapter 1. Introduction and Overview of Electrogenerated Chemiluminescence," *Detection Science*, pp. 1–28, 2019, doi: <https://doi.org/10.1039/9781788015776-00001>
18. M. Hesari, Z. Ding, Review—Electrogenerated Chemiluminescence: Light Years Ahead, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 4, pp. H3116–H3131 (2015) <https://doi.org/10.1149/2.0161604jes>
19. Hu, Lianzhe, and Guobao Xu. "Applications and Trends in Electrochemiluminescence." *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 8, 2010, p. 3275. Crossref, <https://doi.org/10.1039/b923679c>
20. Barhoum, Ahmed, et al. "Electrochemiluminescence Biosensors for Detection of Cancer Biomarkers in Biofluids: Principles, Opportunities, and Challenges." *Nano Today*, vol. 50, June 2023, p. 101874. Crossref, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2023.101874>
21. *Products and Solutions 2016*, Roche Diagnostics, 2016.
22. Roche develops new serology test to detect COVID-19 antibodies, Roche Diagnostics, 2020.
23. S. Rebecconi, A. Zanut, C. I. Santo, G. Valenti, and F. Paolucci, "A Guide Inside Electrochemiluminescent Microscopy Mechanisms for Analytical Performance Improvement," *Analytical Chemistry*, vol. 94, no. 1, pp. 336–348, Dec. 2021, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05065>
24. S. Hazelton, X. Zheng, J. Zhao, D. Pierce, *Developments and Applications of Electrogenerated Chemiluminescence Sensors Based on Micro- and Nanomaterials, Sensors*, vol. 8, no. 9, pp. 5942–5960 (2008) <https://doi.org/10.3390/s8095942>
25. A. Zanut, F. Palomba, M. Rossi Scota, S. Rebecconi, M. Marcaccio, D. Genovese, E. Rampazzo, G. Valenti, F. Paolucci, L. Prodi, Dye-Doped Silica Nanoparticles for Enhanced ECL-Based Immunoassay Analytical Performance, *Angewandte Chemie*, vol. 132, no. 49, pp. 22042–22047 (2020) <https://doi.org/10.1002/ange.202084961>

26. H. Huang, *Synthesis of Perovskite Nanocrystals*, Springer Series in Materials Science, 2020, pp. 1–18, https://doi.org/10.1007/978-981-15-6637-0_1
27. L. Chouhan, S. Ghimire, C. Subrahmanyam, T. Miyasaka, V. Biju, *Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites*, *Chemical Society Reviews*, 2020, vol. 49, no. 10, pp. 2869–2885, <https://doi.org/10.1039/c9cs00848a>
28. T. Dai, Q. Cao, L. Yang, M. Aldamasy, M. Li, Q. Liang, H. Lu, Y. Dong, Y. Yang, *Strategies for High-Performance Large-Area Perovskite Solar Cells toward Commercialization*, *Crystals*, 2021, vol. 11, no. 3, p. 295, <https://doi.org/10.3390/cryst11030295>
29. Z. Zang, D. Yan, *All-Inorganic Perovskite Quantum Dots: Ligand Modification, Surface Treatment and Other Strategies for Enhanced Stability and Durability*, Springer Series in Materials Science, 2020, pp. 51–106, https://doi.org/10.1007/978-981-15-6637-0_3
30. Bartel, C.J.; Sutton, C.; Goldsmith, B.R.; Ouyang, R.; Musgrave, C.B.; Ghiringhelli, L.M.; Scheffler, M. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Sci. Adv.* 2019, 5, eaav0693. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0693>
31. Shamsi, J.; Urban, A.S.; Imran, M.; De Trizio, L.; Manna, L. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, Their Optical Properties. *Chem. Rev.* 2019, 119, 3296–3348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00644>
32. Liu, R.; Mak, C.H.; Han, X.; Tang, Y.; Jia, G.; Cheng, K.-C.; Qi, H.; Zou, X.; Zou, G.; Hsu, H.-Y. Efficient electronic coupling and heterogeneous charge transport of zero-dimensional Cs₄PbBr₆ perovskite emitters. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 23803–23811. <https://doi.org/10.1039/d0ta06076c>
33. Cao, Y.; Zhang, Z.; Li, L.; Zhang, J.-R.; Zhu, J.-J. An Improved Strategy for High-Quality Cesium Bismuth Bromine Perovskite Quantum Dots with Remarkable Electrochemiluminescence Activities. *Anal. Chem.* 2019, 91, 8607–8614. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b01918>

34. Bai, X.; Zhong, H.; Chen, B.; Chen, C.; Han, J.; Zeng, R.; Zou, B. Discovering the Link between Electrochemiluminescence and Energy Transfer Pathways for Mn-Doped CsPbCl₃ Quantum Dot Films. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 3130–3137. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11693>
35. Fu, L.; Fu, K.; Hsu, H.-Y.; Gao, X.; Zou, G. Ce⁴⁺ doping to modulate electrochemical and radiative-charge-transfer behaviors of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *J. Electroanal. Chem.* 2020, 876, 114546. ISSN 1572-6657. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114546>
36. Jia, J.; Fu, K.; Hou, S.; Zhang, B.; Fu, L.; Hsu, H.-Y.; Zou, G. Enhanced Charge Injection and Recombination of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals upon Internal Heterovalent Substitution. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 49, 29916–29921. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10449>
37. Wang, X.-Y.; Wu, M.-X.; Ding, S.-N. Anodic electrochemiluminescence from CsPbBr₃ perovskite quantum dots for an alkaline phosphatase assay. *Chem. Commun.* 2020, 56, 8099–8102. <https://doi.org/10.1039/d0cc03648j>
38. Peng, H.; Wu, W.; Huang, Z.; Xu, L.; Sheng, Y.; Deng, H.; Xia, X.; Chen, W. Cathodic electrochemiluminescence performance of all-inorganic perovskite CsPbBr₃ nanocrystals in an aqueous medium. *Electrochem. Commun.* 2020, 111, 106667. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106667>
39. Z. Cai, F. Li, W. Xu, S. Xia, J. Zeng, S. He, X. Chen, Colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystal films as electrochemiluminescence emitters in aqueous solutions, *Nano Research*, 2018, vol. 11, no. 3, pp. 1447–1455, <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1760-7>
40. Y. Cao, W. Zhu, L. Li, Z. Zhang, Z. Chen, Y. Lin, J.-J. Zhu, Size-selected and surface-passivated CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for self-enhanced electrochemiluminescence in aqueous media, *Nanoscale*, vol. 12, no. 13, pp. 7321–7329 (2020) <https://doi.org/10.1039/d0nr00179a>

41. [RR53] Y. Huang, X. Long, D. Shen, G. Zou, B. Zhang, H. Wang, Hydrogen Peroxide Involved Anodic Charge Transfer and Electrochemiluminescence of All-Inorganic Halide Perovskite CsPbBr₃ Nanocrystals in an Aqueous Medium, *Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 56, no. 17, pp. 10135–10138, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01515.s001>
42. Hao, N.; Lu, J.; Dai, Z.; Qian, J.; Zhang, J.; Guo, Y.; Wang, K. Analysis of aqueous systems using all-inorganic perovskite CsPbBr₃ quantum dots with stable electrochemiluminescence performance using a closed bipolar electrode. *Electrochem. Commun.* 2019, 108, 106559. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106559>
43. Hao, N.; Qiu, Y.; Lu, J.; Han, X.; Li, Y.; Qian, J.; Wang, K. Flexibly regulated electrochemiluminescence of all-inorganic per-ovskite CsPbBr₃ quantum dots through electron bridge to across interfaces between polar and non-polar solvents. *Chin. Chem. Lett.* 2021, 32, 2861–2864. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.01.029>
44. Huang, Y.; Fang, M.; Zou, G.; Zhang, B.; Wang, H. Monochromatic and electrochemically switchable electrochemiluminescence of perovskite CsPbBr₃ nanocrystals. *Nanoscale* 2016, 8, 18734–18739. <https://doi.org/10.1039/c6nr06456f>
45. Qiu, L.; Lin, L.; Huang, Y.; Lai, Z.; Li, F.; Wang, S.; Lin, F.; Li, J.; Wang, Y.; Chen, X. Unveiling the interfacial electrochemi-luminescence behavior of lead halide perovskite nanocrystals. *Nanoscale Adv.* 2019, 1, 3957–3962. <https://doi.org/10.1039/c9na00456d>
46. Cao, Y.; Zhu, W.; Wei, H.; Ma, C.; Lin, Y.; Zhu, J.-J. Stable and Monochromatic All-Inorganic Halide Perovskite Assisted by Hollow Carbon Nitride Nanosphere for Ratiometric Electrochemiluminescence Bioanalysis. *Anal. Chem.* 2020, 92, 4123–4130. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00070>
47. Cao, Y.; Zhou, Y.; Lin, Y.; Zhu, J.-J. Hierarchical Metal–Organic Framework-Confined CsPbBr₃ Quantum Dots and Aminated Carbon Dots: A New Self-Sustaining

- Suprastructure for Electrochemiluminescence Bioanalysis. *Anal. Chem.* 2020, 93, 1818–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c04717>
48. Wei, J.; Chen, L.; Cai, X.; Lai, W.; Chen, X.; Cai, Z. 2D mesoporous silica-confined CsPbBr₃ nanocrystals and N-doped graphene quantum dot: A self-enhanced quaternary composite structures for electrochemiluminescence analysis. *Biosens. Bioelectron.* 2022, 216, 114664. ISSN 0956-5663. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114664>
49. Li, L.; Zhang, Z.; Chen, Y.; Xu, Q.; Zhang, J.; Chen, Z.; Chen, Y.; Zhu, J. Sustainable and Self-Enhanced Electrochemiluminescent Ternary Suprastructures Derived from CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1902533. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902533>
50. Liu, T.; He, J.; Lu, Z.; Sun, M.; Wu, M.; Wang, X.; Jiang, Y.; Zou, P.; Rao, H.; Wang, Y. A visual electrochemiluminescence molecularly imprinted sensor with Ag⁺@UiO-66-NH₂ decorated CsPbBr₃ perovskite based on smartphone for point-of-care detection of nitrofurazone. *Chem. Eng. J.* 2022, 429, 132462. ISSN 1385-8947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132462>
51. [RR54] L. Chen, Q. Kang, Z. Li, B. Zhang, G. Zou, D. Shen, Tunable electrochemiluminescence properties of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals using mixed-monovalent cations, *New Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 8, pp. 3323–3329 (2020) <https://doi.org/10.1039/c9nj05665c>
52. [RR57] Tan, X.; Zhang, B.; Zou, G. Electrochemistry and Electrochemiluminescence of Organometal Halide Perovskite Nanocrystals in Aqueous Medium. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 8772–8776. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05073>
53. Wusimanjiang, Y.; Yadav, J.; Arau, V.; Steen, A.E.; Hammer, N.I.; Pan, S. Blue Electrogenated Chemiluminescence from Halide Perovskite Nanocrystals. *J. Anal. Test.* 2019, 3, 125–133. <https://doi.org/10.1007/s41664-018-0082-4>
54. X. Wang, L. Yu, Q. Kang, L. Chen, Y. Jin, G. Zou, D. Shen, Enhancing electrochemiluminescence of FAPbBr₃ nanocrystals by using carbon nanotubes and

- TiO₂ nanoparticles as conductivity and co-reaction accelerator for dopamine determination, *Electrochimica Acta*, vol. 360, p. 136992 (2020)
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136992>
55. G. Yang, Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals, *Progress in Materials Science*, vol. 52, no. 4, pp. 648–698 (2007)
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.10.016>
56. D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, no. 5, pp. 3990–4103, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00468>
57. Pyatenko, A.; Yamaguchi, M.; Suzuki, M. Mechanisms of Size Reduction of Colloidal Silver and Gold Nanoparticles Irradiated by Nd:YAG Laser. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 9078–9085.
58. Y. Ishikawa, T. Tsuji, S. Sakaki, and N. Koshizaki, Pulsed laser melting in liquid for crystalline spherical submicrometer particle fabrication– Mechanism, process control, and applications, *Prog. Mater. Sci.*, 2023, vol. 131, p. 101004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101004>
59. D. Amans et al., Synthesis of Oxide Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Liquids Containing a Complexing Molecule: Impact on Size Distributions and Prepared Phases, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, no. 12, pp. 5131–5139, doi: <https://doi.org/10.1021/jp109387e>
60. V. P. Hitaishi et al., “Nanosecond Laser–Fabricated Monolayer of Gold Nanoparticles on ITO for Bioelectrocatalysis,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, Jun. 2020, <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00431>
61. K. Grochowska, K. Siuzdak, and G. Śliwiński, “Properties of an Indium Tin Oxide Electrode Modified by a Laser Nanostructured Thin Au Film for Biosensing,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2015, no. 7, pp. 1275–1281, Aug. 2014, <https://doi.org/10.1002/ejic.201402485>

62. A. Scandurra, F. Ruffino, M. Censabella, A. Terrasi, and M. G. Grimaldi, “Dewetted Gold Nanostructures onto Exfoliated Graphene Paper as High Efficient Glucose Sensor,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 12, p. 1794, Dec. 2019, <https://doi.org/10.3390/nano9121794>
63. A. Scandurra, F. Ruffino, S. Sanzaro, and M. G. Grimaldi, “Laser and thermal dewetting of gold layer onto graphene paper for non-enzymatic electrochemical detection of glucose and fructose,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 301, p. 127113, Dec. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127113>
64. A. Sangili, V. Vinothkumar, S.-M. Chen, P. Veerakumar, and K.-C. Lin, “Gold Nanoparticle Embedded on a Reduced Graphene Oxide/polypyrrole Nanocomposite: Voltammetric Sensing of Furazolidone and Flutamide,” *Langmuir*, vol. 36, no. 46, pp. 13949–13962, Nov. 2020, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02448>
65. Y. Liu et al., “Collisional electrochemistry of laser-ablated gold nanoparticles by electrocatalytic oxidation of glucose,” *Electrochemistry Communications*, vol. 77, pp. 24–27, Apr. 2017, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.009>
66. A. V. Shabalina, I. N. Lapin, K. A. Belova, and V. A. Svetlichnyi, “Carbon electrodes modified by metal nanoparticles obtained by laser ablation method in organic substances determination,” *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 51, no. 4, pp. 362–367, Apr. 2015, <https://doi.org/10.1134/S1023193515040114>
67. X. Xu et al., “Fabrication of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid and Their Application for Simultaneous Electrochemical Detection of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} ,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 1, pp. 65–71, Dec. 2013, <https://doi.org/10.1021/am404816e>
68. S. Kaneko et al., “Optimizing coverage of metal oxide nanoparticle prepared by pulsed laser deposition on nonenzymatic glucose detection,” *Talanta*, vol. 84, no. 2, pp. 579–582, Apr. 2011, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.12.040>

69. P. Kalita, J. Singh, M. Kumar Singh, P. R. Solanki, G. Sumana, and B. D. Malhotra, “Ring like self assembled Ni nanoparticles based biosensor for food toxin detection,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 9, Feb. 2012, <https://doi.org/10.1063/1.3690044>
70. C. Florian, S. V. Kirner, J. Krüger, and J. Bonse, “Surface functionalization by laser-induced periodic surface structures,” *Journal of Laser Applications*, vol. 32, no. 2, May 2020, <https://doi.org/10.2351/7.0000103>
71. R. R. Gattass and E. Mazur, “Femtosecond laser micromachining in transparent materials,” *Nature Photonics*, vol. 2, no. 4, pp. 219–225, Apr. 2008, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.47>
72. I. Gnilytskyi et al., “Cell and tissue response to nanotextured Ti6Al4V and Zr implants using high-speed femtosecond laser-induced periodic surface structures,” *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 21, p. 102036, Oct. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2019.102036>
73. A. F. Sartori et al., “Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Heavily Boron-Doped Diamond for Electrode Applications,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 49, pp. 43236–43251, Nov. 2018, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15951>
74. K. Imai, L. Keele, and T. Yamamoto, “Identification, Inference and Sensitivity Analysis for Causal Mediation Effects,” *Statistical Science*, vol. 25, no. 1, Feb. 2010, <https://doi.org/10.1214/10-sts321>
75. State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* 2021, 15, 10775–10981. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08903.s004>
76. J. Xue, Z. Zhang, F. Zheng, Q. Xu, J. Xu, G. Zou, L. Li, J.-J. Zhu, Efficient Solid-State Electrochemiluminescence from High-Quality Perovskite Quantum Dot Films, *Analytical Chemistry*, vol. 89, no. 16, pp. 8212–8216 (2017) <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02291>
77. Y. Tang, N. Yan, Z. Wang, H. Yuan, Y. Xin, H. Yin, Precursor solution volume-dependent ligand-assisted synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanocrystals, *Journal*

- of Alloys and Compounds, vol. 773, pp. 227–233 (2019)
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.054>
78. X. Hu, Y. Xu, J. Wang, J. Ma, L. Wang, W. Jiang, Scalable synthesis of efficiently luminescent and color-tunable CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) nanocrystals by regulating the reaction parameters, *Journal of Luminescence*, vol. 251, p. 119191 (2022)
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119191>
79. A. Soosaimanickam, P. J. Rodríguez-Cantó, J. P. Martínez-Pastor, R. Abargues, Recent advances in synthesis, surface chemistry of cesium lead-free halide perovskite nanocrystals and their potential applications, *Nanostructured, Functional, and Flexible Materials for Energy Conversion and Storage Systems*, pp. 157–228 (2020)
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819552-9.00006-3>
80. H. Ma, M. Imran, Z. Dang, Z. Hu, Growth of Metal Halide Perovskite, from Nanocrystal to Micron-Scale Crystal: A Review, *Crystals*, vol. 8, no. 5, p. 182 (2018)
<https://doi.org/10.3390/cryst8050182>
81. X. Du et al., “High-quality CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for quantum dot light-emitting diodes,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 17, pp. 10391–10396, 2017, doi: <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra27665b>
82. V. Vasylykovskiy et al., “Electrochemiluminescence and stability of cesium lead halide perovskite nanocrystals,” *Journal of Luminescence*, vol. 261, p. 119932, Sep. 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119932>
83. I. Gerasymov et al., GAGG:Ce composite scintillator for X-ray imaging, *Opt. Mater.*, 2020, vol. 109, p. 110305, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110305>
84. D. Kofanov et al., LuAG:Ce and LuYAG:Ce scintillation crystals grown under reducing conditions from W crucibles, *Opt. Mater.*, 2022, vol. 134, p. 113176, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113176>
85. O. Sidletskiy et al., Structure and scintillation yield of Ce-doped Al–Ga substituted yttrium garnet, *Mater. Res. Bull.*, 2012, vol. 47, no. 11, pp. 3249–3252, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.004>

86. O. Sidletskiy et al., “Luminescent and Scintillation Properties of CeAlO₃ Crystals and Phase-Separated CeAlO₃/CeAl₁₁O₁₈ Metamaterials,” *Crystals*, vol. 9, no. 6, p. 296, Jun. 2019, <https://doi.org/10.3390/cryst9060296>
87. P. Arhipov et al., “Growth and characterization of large CeAlO₃ perovskite crystals,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 430, pp. 116–121, Nov. 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.08.025>
88. Kumar, A.K.S.; Zhang, Y.; Li, D.; Compton, R.G. Compton, A mini-review: How reliable is the drop casting technique? *Electrochem. Commun.* 2020, 121, 106867. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>
89. N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi, Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Indian Journal of Physics*, vol. 83, no. 4, pp. 493–502 (2009) <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>
90. A. Dey et al., “State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals,” *ACS Nano*, vol. 15, no. 7, pp. 10775–10981, Jun. 2021, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08903>
91. Y. Zhou and Y. Wang, Eds., “Perovskite Quantum Dots,” *Springer Series in Materials Science*, 2020, <http://dx.doi.org/10.1007/978-981-15-6637-0>
92. R. An et al., “Photostability and Photodegradation Processes in Colloidal CsPbI₃ Perovskite Quantum Dots,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 45, pp. 39222–39227, Oct. 2018, <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.8b14480>
93. T.V. Skrypnyk, I.I. Bepalova, I.I. Grankina, O.G. Viagin, S.L. Yefimova, A.V. Sorokin, “Comparison of luminescent properties of halide perovskite nanocrystals in solutions and polymer films,” *Functional Materials*, vol. 29, no. 4, Dec. 2022, <http://dx.doi.org/10.15407/fm29.04.481>
94. Z. Dang et al., “In Situ Transmission Electron Microscopy Study of Electron Beam-Induced Transformations in Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 2, pp. 2124–2132, Feb. 2017, <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08324>

95. Z. Dang et al., “In Situ Transmission Electron Microscopy Study of Electron Beam-Induced Transformations in Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 2, pp. 2124–2132, Feb. 2017, <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08324>
96. S. Huang et al., “Morphology Evolution and Degradation of CsPbBr₃ Nanocrystals under Blue Light-Emitting Diode Illumination,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 8, pp. 7249–7258, Feb. 2017, <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b14423>
97. C. Carrillo-Carrión, S. Cárdenas, B. M. Simonet, and M. Valcárcel, “Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light,” *Chemical Communications*, no. 35, p. 5214, 2009, <http://dx.doi.org/10.1039/b904381k>
98. L. Qiu et al., “Unveiling the interfacial electrochemiluminescence behavior of lead halide perovskite nanocrystals,” *Nanoscale Advances*, vol. 1, no. 10, pp. 3957–3962, 2019, <http://dx.doi.org/10.1039/c9na00456d>
99. J. H. Han et al., “Effect of self-trapped excitons in the optical properties of manganese-alloyed hexagonal-phased metal halide perovskite,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, p. 138325, Dec. 2022, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.138325>
100. Y. Shi, W. Zhao, Z. Ma, G. Xiao, and B. Zou, “Self-trapped exciton emission and piezochromism in conventional 3D lead bromide perovskite nanocrystals under high pressure,” *Chemical Science*, vol. 12, no. 44, pp. 14711–14717, 2021, <http://dx.doi.org/10.1039/d1sc04987a>
101. V. Vasylykovskiy, 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>
102. M. Tyagi, F. Meng, M. Koschan, S. B. Donald, H. Rothfuss, and C. L. Melcher, “Effect of codoping on scintillation and optical properties of a Ce-doped

- Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ scintillator,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 47, p. 475302, Oct. 2013, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/47/475302>
103. R. A. Rajan, H. Tao, W. Yu, and J. Yang, “Space-resolved light emitting and lasing behaviors of crystalline perovskites upon femtosecond laser ablation,” *Materials Today Physics*, vol. 31, p. 101000, Feb. 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101000>
104. K. Kamonsuangkasem, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, and N. Thammajak, “Remarkable activity and stability of Ni catalyst supported on CeO₂-Al₂O₃ via CeAlO₃ perovskite towards glycerol steam reforming for hydrogen production,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 218, pp. 650–663, Dec. 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.073>
105. I. Luisetto, S. Tuti, C. Battocchio, S. Lo Mastro, and A. Sodo, “Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 500, pp. 12–22, Jul. 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.004>
106. Z. Zhang, G. Zhao, W. Li, J. Zhong, and J. Xie, “Key properties of Ni/CeAlO₃-Al₂O₃/SiC-foam catalysts for biogas reforming: Enhanced stability and CO₂ activation,” *Fuel*, vol. 307, p. 121799, Jan. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121799>
107. F. Shahverdi, A. Barati, E. Salehi, and M. Arjomandzadegan, “Biaxial electrospun nanofibers based on chitosan-poly (vinyl alcohol) and poly (ε-caprolactone) modified with CeAlO₃ nanoparticles as potential wound dressing materials,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 221, pp. 736–750, Nov. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.09.061>
108. O. Sidletskiy et al., “Luminescent and Scintillation Properties of CeAlO₃ Crystals and Phase-Separated CeAlO₃/CeAl₁₁O₁₈ Metamaterials,” *Crystals*, vol. 9, no. 6, p. 296, Jun. 2019, doi: <https://doi.org/10.3390/cryst9060296>

109. D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, “Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 5, pp. 3990–4103, Feb. 2017, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00468>
110. V. Amendola and M. Meneghetti, “What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 9, pp. 3027–3046, 2013, doi: <https://doi.org/10.1039/c2cp42895d>
111. D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, “Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 5, pp. 3990–4103, Feb. 2017, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00468>
112. John Wiley & Sons, Inc. “SpectraBase”, <https://spectrabase.com/>
113. Merck “IR Spectrum Table”, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
114. O. Sidletskiy et al., “Luminescent and Scintillation Properties of CeAlO₃ Crystals and Phase-Separated CeAlO₃/CeAl₁₁O₁₈ Metamaterials,” *Crystals*, vol. 9, no. 6, p. 296, Jun. 2019, doi: <https://doi.org/10.3390/cryst9060296>
115. P. Arhipov et al., “Growth and characterization of large CeAlO₃ perovskite crystals,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 430, pp. 116–121, Nov. 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.08.025>
116. T. Zhang, Y. Li, H. Mu, C. Liu, and M. Jiang, “Influence of Mg/Ti complex addition on evolution and thermodynamics of the inclusion in Al-killed steel,” *Metallurgical Research & Technology*, vol. 114, no. 3, p. 306, 2017, doi: <https://doi.org/10.1051/metal/2017021>
117. J. Pejchal et al., “Untangling the controversy on Ce³⁺ luminescence in LaAlO₃ crystals,” *Materials Advances*, vol. 3, no. 8, pp. 3500–3512, 2022, doi: <https://doi.org/10.1039/d1ma01083b>

118. Y. Zorenko et al., “Growth and luminescent properties of single crystalline films of Ce^{3+} doped $\text{Pr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ and $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ perovskites,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 457, pp. 220–226, Jan. 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.02.020>
119. M. I. Bodnarchuk, E. V. Shevchenko, and D. V. Talapin, “Structural Defects in Periodic and Quasicrystalline Binary Nanocrystal Superlattices,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 51, pp. 20837–20849, Dec. 2011, doi: <https://doi.org/10.1021/ja207154v>
120. J. Pejchal et al., “Untangling the controversy on Ce^{3+} luminescence in LaAlO_3 crystals,” *Materials Advances*, vol. 3, no. 8, pp. 3500–3512, 2022, doi: <https://doi.org/10.1039/d1ma01083b>
121. A. A. Setlur and U. Happek, “Cerium luminescence in NdO perovskites,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 5, pp. 1127–1132, May 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.025>