

Голові разової спеціалізованої вченої  
ради Інституту сцинтиляційних  
матеріалів Національної академії наук  
України,  
члену-кореспонденту НАН України,  
доктору фізико-математичних наук,  
професору  
ЄФІМОВІЙ Світлані Леонідівні

## **ВІДГУК**

**офіційного рецензента**

**доктора фізико-математичних наук, професора,  
провідного наукового співробітника ІСМА НАН України**

**ЛИСЕЦЬКОГО Лонгіна Миколайовича**

на дисертаційну роботу

**ВАСИЛЬКОВСЬКОГО Володимира Сергійовича**

«Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем», подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки

**Актуальність обраної теми дисертації.** Електрохемілюмінесцентні аналітичні системи є ефективним і надійним засобом для моніторингу рідинних середовищ в охороні довкілля, медицині, харчовій промисловості тощо. Їх принциповим недоліком є використання органічних люмінофорів, хімічна, термічна і радіаційна стабільність яких може бути недостатньою для низки конкретних застосувань. Тому природною ідеєю є використання нанокристалів та інших наночастинок, що виявляють люмінесцентні властивості, з нанесенням їх на поверхню електродів аналітичних систем. Зокрема, останніми роками виник значний інтерес до сцинтиляційних перовскітів взагалі і до нанокристалів перовскітів зокрема, які могли бути використані в такому застосуванні. Ще одним новим напрямком функціонально-орієнтованої обробки електродів став метод

LIPSS, тобто метод створення лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур. Саме розвитку цих вельми перспективних підходів до модифікації електродів електрохімічних аналітичних структур і присвячена дисертація В.С.Васильковського, що й свідчить про її безумовну актуальність і важливість для розвитку відповідного науково-технічного напрямку.

**Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів.** Робота викладена за класичною схемою і складається з 4-х розділів.

В **першому** розділі охарактеризовано сучасний стан електрохемілюмінесцентних досліджень та застосування наноматеріалів в електрохімічних аналітичних методах. Особливу увагу приділено нанокристалом перовскітів як перспективних матеріалів для електрохемілюмінесцентних аналізаторів. Проаналізовано відомі схеми лазерного формування наночастинок методом імпульсного лазерного плавлення, з варіантами лазерного висушування (dewetting) та лазерної абляції. Особливу увагу приділено лазерно-індукованим поверхневим періодичним структурам (метод LIPSS) та їх застосуванню в електроаналітичній хімії.

В **другому** розділі описано застосовані в роботі експериментальні методи, зокрема, формування нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  методом ліганд-асистованої репреципітації (LAPR), а також формування багатокомпонентних нанокристалів методом імпульсної лазерної абляції. Дано огляд типових мішеней, головним чином гранатів, використаних для генерації багатокомпонентних нанокристалів. Особливо слід відзначити детальний виклад методу LIPSS, а також використані в роботі методи характеристикації наноструктур (просвічуюча електронна, скануюча електронна, атомно-силова мікроскопія, оптична та люмінесцентна спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз тощо). Описано методи модифікації поверхні робочих електродів та загальний опис електрохімічних аналітичних систем, включно з обґрунтуванням вибору оптимального рідкого середовища. Було звернуто увагу на те, що висока гігроскопічність перовскітів повинна бути відповідним чином врахована у визначенні умов експериментів.

**Третій** розділ присвячено застосуванню нанокристалів перовскітів для електрохемілюмінесценції. Детально розглянуто винесені до наукової новизни роботи певні аспекти УФ-опромінювання нанокристалів свинцево-галоїдних перовскітів, з виокремленням особливостей впливу короткотривалого і довготривалого опромінювання. Вперше здійснено лазерний синтез нанокристалів  $\text{CeAlO}_3$ , а також досліджено механізми формування багатокомпонентних нанокристалів на основі матеріалів з кристалічною структурою гранату. Детально

описано і інтерпретовано процеси формування нанокристалів перовскітів  $\text{CeAlO}_3$  методом імпульсної лазерної абляції. Особливо виокремлено отримання цих нанокристалів методом ІЛАР – імпульсної лазерної абляції в рідинах, де важливе значення має оптимальний вибір відповідного рідкого середовища. Показані переваги хлороформу над іншими середовищами типу водного розчину цитрату натрію. Детально досліджені оптико-люмінесцентні властивості отриманих нанокристалів.

В четвертому розділі викладено питання, пов'язані з використанням для хемілюмінесценції робочих електродів, модифікованих за допомогою методу ЛПСС. Проведено характеристизацію скловуглецевих електродів, модифікованих ЛПСС електронно-мікроскопічними методами. Дано порівняльний аналіз електрохімічної поведінки скловуглецевих електродів – висхідних і модифікованих ЛПСС. Розглянуто також і інші можливі матеріали електродів, зокрема, неіржавна сталь – тут важливим результатом є те, що ЛПСС-модифікація електродів з неіржавної сталі запобігає негативному впливу металевої поверхні на люмінесцентні частинки (люмінофори) і знижує шкідливий ефект від можливого гасіння люмінесценції.

В цілому можна вважати, що поставлена мета роботи - встановлення впливу нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  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 багатокомпонентних нанокристалів як потенційних модифікаторів електродів – в цілому досягнута, а відповідні задачі вирішені в повному обсязі.

**Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.** Основні результати роботи викладено в 4 статтях, 3 з яких опубліковано в журналах “Journal of Luminescence”, “Nanomaterials” (MDPI) та “Applied Physics A”, які входять до 2-го квартилю в базі даних Scopus. Ще одна стаття, яка містить результати 4-го розділу дисертації, опублікована в журналі «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології», який входить до відповідного переліку журналів, затвердженого МОН. Частину результатів також висвітлено в 2-х додаткових публікаціях. Широка апробація результатів роботи підтверджується 5-ма тезами представницьких наукових конференцій, де вони викликали значний інтерес колег-науковців.

**Значущість дослідження для науки і практики.** Головним практично важливим результатом роботи є значне розширення можливостей використання наночастинок для модифікації електродів електрохімічних аналітичних систем. Запропоновані в роботі відповідні методи значною мірою доведені до практичного застосування і показали низку потенційних переваг в порівнянні з відомими. З суто наукової точки зору, дуже важливими є результати досліджень наночастинок перовскітів різних типів, які є одними із загально визнаних перспективних матеріалів сучасних нанотехнологій. Не менше значення мають і результати з лазерної обробки поверхні, які, окрім покращення функціональних характеристик електродів, можуть бути застосовані і в інших напрямках, зокрема, для отримання орієнтованих поверхонь оптичних рідкокристалічних комірок.

**Дискусійні положення та зауваження до дисертації.** Детальний аналіз дисертації викликає також і певні питання та зауваження.

1. Цікавим позитивним моментом роботи є використання двох типів наночастинок перовскітів, а саме,  $\text{CsPbBr}_3$  та  $\text{CeAlO}_3$ . На жаль, в роботі не наведено їх детального порівняння (і навіть не вказані їх «родові назви» - які ще можливі варіанти таких наночастинок трохи зміненого хімічного складу?). Також ніде не згадано про інші типи досить широко використовуваних наноперовскітів (наприклад,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  та інші подібні сполуки з фероелектричними властивостями).
2. В роботі фактично не наведено конкретну методику обробки електродів методом LIPSS. В розділі 2.1.3 наведено лише загальний опис, а розділ 4.1 починається з опису характеристики модифікованих електродів без чіткої прив'язки до конкретних параметрів лазерної обробки.
3. Дещо невдало сформульовано перший пункт «наукової новизни». Мова йде про часткову десорбцію олеїнової кислоти з поверхні нанокристалів, що ніби покращує ефективність електрохімічної реакції. Але навіть і з викладу у тексті залишається незрозумілим, яка взагалі роль олеїнової кислоти в описуваному процесі, і в чому суть дії УФ-випромінювання.


Вказані зауваження не є істотними і не знижують загальну позитивну оцінку роботи.

**Відсутність порушень академічної доброчесності.** Жодних ознак можливого плагіату або інших порушень академічної доброчесності не виявлено.

**Загальний висновок та оцінка дисертації.** Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Васильковського В.С. «Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем» повністю відповідає всім вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор, Васильковський Володимир Сергійович, безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки.

**Офіційний опонент:**

29.11.2023

  
(підпис)

Лонгін ЛИСЕЦЬКИЙ

**Підпис засвідчую:**

Учений секретар

ІСМА НАН України, к.т.н.

  
(підпис) М.П. 

Юрій ДАЦЬКО