

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, старшого дослідника, завідувача
лабораторії наноструктурних органічних матеріалів
Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України
СЕМІНЬКА Владислава Вікторовича**

на дисертаційну роботу

МАРТИНОВА Данила Юрійовича

«Перспективні наноструктури для електрохемілюмінесцентних сенсорів»,
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 сенсори останніми роками привертають значну увагу дослідників завдяки поєднанню високої чутливості електрохімічного керування реакцією з селективністю люмінесцентної детекції, що робить їх перспективним інструментом для біоаналітики, екологічного моніторингу та контролю якості у харчовій і фармацевтичній галузях. Пошук оптимальних систем «електрод – люмінофор» є одним із найбільш активних напрямків у цій сфері, що підтверджується стрімким зростанням числа публікацій останніх років. Дисертаційна робота Мартинова Данила Юрійовича приваблива насамперед тим, що в ній зіставлено відразу три різні за фізичною природою способи формування ЕХЛ-активної поверхні – плівки Ленгмюра–Блоджетт, лазерно-індуковані періодичні структури (ЛППС) та перовськітні наноматеріали CsPbBr_3 , – а разом з ними й три принципово різні класи люмінофорів: молекулярний (ДФА), металоорганічний (Ru(phen)) та напівпровідниковий нанокристалічний (CsPbBr_3). В основі будь-якого ЕХЛ-

відгуку лежить генерація та релаксація збудженого стану люмінофора в приповерхневому шарі електрода, і саме ця фотофізична сторона процесу, є найбільш цікавою для спеціалістів з люмінесценції: у роботі для кожного з трьох класів люмінофорів послідовно простежено, як механізми генерації збудженого стану та шляхи його безвипромінювальної дезактивації змінюються від однієї фотофізичної системи до іншої. Такий комплексний підхід свідчить про органічну вписаність задач дисертації в сучасний розвиток цього науково-технічного напрямку і робить роботу актуальною не лише для сенсорики, а й для фізики люмінесценції конденсованого стану загалом.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів. Робота викладена за класичною схемою і складається з чотирьох розділів.

Перший розділ являє собою огляд механізмів ЕХЛ (анігіляційного та сореагентного типів) і класифікації люмінофорів, що застосовуються в цій галузі, – органічних, металоорганічних та неорганічних напівпровідникових. Розділ виконано на високому рівні, з ґрунтовним аналізом фотофізичних процесів, що лежать в основі генерації збудженого стану, і логічно підводить до постановки задач наступних розділів.

У другому розділі, присвяченому плівкам Ленгмюра–Блоджетт, детально досліджено змочуваність поверхні, фотолюмінесцентні властивості та морфологію отриманих плівок різного типу нанесення і товщини. З фотофізичної точки зору цікавим є встановлений факт сольватохромії ДФА в матриці ПММА порівняно зі стеариноювою кислотою, а також специфічний вплив катіону Li^+ на інтенсивність люмінесценції – це свідчить про чутливість випромінювального стану люмінофора до найближчого хімічного оточення, а не лише до суто електрохімічних параметрів системи. Проведене узагальнення дозволило досить чітко сформулювати оптимальну архітектуру ЕХЛ-сенсорів на основі двошарової Y-типової плівки.

Третій розділ демонструє, що наноструктурування поверхні електрода (ЛППС) здатне суттєво змінювати ефективність передачі енергії збудження до люмінофора: підсилення сигналу до 7 разів для ДФА і понад 30 разів для $\text{Ru}(\text{phen})$ – показник того, що локальна топографія поверхні є не менш важливим фактором керування квантовим виходом ЕХЛ, ніж хімічна природа самого люмінофора. Цікаво, що для сталевих електродів, які в немодифікованому вигляді практично гасять люмінесценцію поблизу металевої поверхні, ЛППС-модифікація вперше

уможливило отримання стабільного сигналу – результат, який заслуговує на подальше теоретичне осмислення механізму гасіння.

Четвертий розділ, на мій погляд, найцікавіший саме з фотофізичної точки зору: тут люмінофором виступає вже не молекула чи координаційний комплекс, а напівпровідниковий нанокристал CsPbBr_3 , для якого механізми релаксації збудженого стану (екситонна рекомбінація, вплив пасток, взаємодія з металевою підкладкою) принципово відрізняються від молекулярних систем. Показано, що умови формування плівки визначають компроміс між фотолюмінесцентною та ЕХЛ-активністю, а встановлена дисертантом стабільна багатоциклова катодна ЕХЛ із двома спектрально розділеними процесами світіння є цікавим експериментальним фактом, який заслуговує на подальше фізичне осмислення.

Мета дисертаційної роботи – розробка та обґрунтування підходів до цілеспрямованої модифікації електродних поверхонь плівками, сформованими методом Ленгмюра–Блоджетт, лазерно-індукованими періодичними структурами та перовськітними плівками для підвищення ефективності електрохемілюмінесцентних процесів і створення нових сенсорних платформ, – на мій погляд, досягнута. Дисертантом послідовно показано, як зміна фотофізичної природи люмінофора – від органічної молекули до напівпровідникового нанокристала – позначається на кінетиці генерації та релаксації збудженого стану, а це і є тим фізичним змістом, що відповідає сформульованим завданням дослідження; вважаю їх виконаними в повному обсязі.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. Основні результати дисертації опубліковано у 4 статтях, з яких 2 – у виданнях, що індексуються в базі Scopus, 2 – у фаховому українському виданні категорії «Б». Результати додатково представлено на 8 вітчизняних та міжнародних конференціях, а також захищено патентом на корисну модель. Наведені публікації достатньою мірою відображають основні положення, що виносяться на захист.

Значущість дослідження для науки і практики. Отримані результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Встановлені закономірності впливу архітектури плівки, наноструктурування поверхні електрода та фотофізичної природи люмінофора на ефективність генерації й релаксації збудженого стану розширюють уявлення про механізми міжфазного переносу енергії. Практичну цінність становлять запропоновані підходи до підвищення

інтенсивності та стабільності ЕХЛ-сигналу перовськітних плівок без додаткових стабілізуючих добавок, а також виявлений іон-специфічний ефект Li^+ , що може бути основою для створення іон-селективних сенсорів.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації. Водночас робота викликає декілька дискусійних питань, на які хотілося би отримати відповідь дисертанта.

1. Автором встановлено, що заміщення частини атомів бромів хлором у складі перовськіту (CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2) підвищує інтенсивність катодної ЕХЛ, однак конкретний механізм цього ефекту в роботі залишено відкритим питанням. Було б цікаво почути думку дисертанта щодо природи цього підсилення – чи пов'язане воно зі зміною ширини забороненої зони, зі зміною дефектної структури плівки, чи з іншими чинниками.
2. У третьому розділі дисертаційної роботи автор порівнює ефект підсилення ЕХЛ на скловуглецевих електродах з ЛППС-модифікацією для систем з координаційним комплексом $\text{Ru}(\text{phen})$ як люмінофором та ТПА як сореагентом та систем з 9,10-дифенілантраценом (ДФА) як люмінофором та ТФБН як сореагентом. Мені здається, що автор мав би аргументувати чому для порівняння він обрав дві настільки різні системи і наскільки взагалі коректне це порівняння?
3. Також в тексті дисертації більш значне ЛППС-індуковане підсилення ЕХЛ для $\text{Ru}(\text{phen}) + \text{ТПА}$ у порівнянні з ДФА + ТФБН автор пояснює трьома факторами: відсутністю пасивації електродної поверхні продуктами електрополімеризації, більшою тривалістю життя радикалів ТПА та вищою квантовою ефективністю ЕХЛ для $\text{Ru}(\text{phen})$. Але ці ефекти повинні мати місце як за наявності, так і за відсутності ЛППС, отже не можуть безпосередньо впливати на відмінність у величині ЛППС-індукованого підсилення ЕХЛ.
4. Так саме, у четвертому розділі автор пропонує два шляхи підсилення ЕХЛ сигналу плівок - структурування та формування підшару з продуктів окиснення. При цьому ним було виявлено, що для ТПА структурування є найефективнішою стратегією підсилення сигналу, тоді як для ТФБН більш результативним є формування підшару з продуктів окиснення. Бажано було б навести в дисертації певні ідеї щодо можливих механізмів цієї відмінності.
5. Також текст дисертації не позбавлений помилок. Так, на схемі 1.17 замість $h\nu$ вказано $h\nu$, а на стор. 40 «сол-гель» замість «золь-гель».

Зазначені питання мають дискусійний характер і не знижують загальної позитивної оцінки роботи.

Відсутність порушень академічної доброчесності. У дисертаційній роботі Мартинова Д.Ю. та його наукових публікаціях не виявлено порушень академічної доброчесності, що підтверджено результатами перевірки на технічний і академічний плагіат.

Загальний висновок та оцінка дисертації. Таким чином, дисертаційна робота Мартинова Данила Юрійовича «Перспективні наноструктури для електрохемілюмінесцентних сенсорів» є завершеною науковою працею, у якій отримано нові науково обґрунтовані результати щодо впливу архітектури плівок Ленгмюра–Блоджетт, лазерно-індукованих періодичних структур та перовськітних наноматеріалів на електрохімічні та ЕХЛ-властивості сенсорних систем. Дисертація повністю відповідає 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, Мартинов Данило Юрійович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки.

Офіційний рецензент:

Завідувач лабораторії наноструктурних органічних матеріалів

Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України,

д.ф.-м.н., старший дослідник

Владислав СЕМІНЬКО