

ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАРТИНОВ ДАНИЛО ЮРІЙОВИЧ

УДК 544.6:535.379, 544.77, 620.3, 539.216.2

ДИСЕРТАЦІЯ

**ПЕРСПЕКТИВНІ НАНОСТРУКТУРИ ДЛЯ
ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ СЕНСОРІВ**

(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



Д.Ю. Мартинов

Науковий керівник:

Сліпченко Микола Іванович, доктор фізико-
математичних наук, професор

Харків - 2026

АНОТАЦІЯ

Мартинів Д.Ю. Перспективні наноструктури для електрохемілюмінесцентних сенсорів. – 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, 2026.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ) сенсорів, які складаються з електрода та плівки люмінофорів, що формуються різними методами. Основна увага зосереджена на комплексному аналізі впливу трьох ключових складових сенсорної системи – способу нанесення плівки, модифікації електродної поверхні та природи люмінофора – на електрохімічні та ЕХЛ характеристики. У межах дослідження розглянуто плівки, отримані методом Ленгмюра–Блоджетт, як спосіб нанесення, лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури (ЛППС), як засіб керованої модифікації електродів, а також перовськітні матеріали нового типу, як перспективні люмінофори.

Електрохемілюмінесценція є одним із найбільш перспективних напрямів сучасної аналітичної хімії та фізики твердого тіла завдяки високій чутливості, низьким межам визначення та можливості поєднання з різними електрохімічними методами. Проте низка проблем досі залишається невирішеною: відсутність стабільних і водночас ефективних люмінофорів для багаторазових вимірювань, обмежений вибір структурних матриць для їх іммобілізації, нестабільність ЕХЛ-сигналів у складних середовищах та недостатнє розуміння впливу наноструктурування поверхонь на міжфазні процеси. Саме тому актуальним є пошук нових матеріалів і технологій, які б дозволили цілеспрямовано регулювати властивості сенсорів – від молекулярної організації у тонких плівках до керованого наноструктурування поверхні та використання функціональних матеріалів з

унікальними електронними й оптичними характеристиками, зокрема перовскітів. Такий підхід відкриває можливості не лише для розширення набору детектованих аналітів, а й для фундаментального розуміння механізмів ЕХЛ у складних багатокомпонентних системах.

У першому розділі систематизовано теоретичні уявлення про механізми ЕХЛ (анігіляційний, сореагентний та їх похідні), охарактеризовано класифікацію ЕХЛ-систем, наведено приклади практичного застосування методу. Особливу увагу приділено питанням цілеспрямованої модифікації електродних поверхонь для регулювання міжфазних процесів, що визначають інтенсивність і спектральні характеристики випромінювання.

У другому розділі узагальнено сучасні підходи до формування сенсорів на основі ЛБ-плівок. Досліджено змочуваність поверхні електродів, фотолюмінесцентні властивості, морфологію та електрохімічну активність плівок. Встановлено відмінності між плівками на основі стеаринової кислоти та поліметилметакрилату (ПММА), зокрема більш ефективну іммобілізацію люмінофорів у полімерній матриці та прояв сольватохромії 9,10-дифенілантрацену (ДФА). Особливу увагу приділено аналізу впливу сореагенту тетрафенілборату натрію (ТФБН) на ЕХЛ відклик системи, досліджено плівки різного типу нанесення та кількості шарів. Оптимальними для ЕХЛ вимірювань визначено двошарові Y-типові плівки ПММА/ДФА. Перевірено та встановлено аналітичні можливості системи «ДФА + ТФБН». Виявлено специфічний вплив катіону Li^+ на ЕХЛ, що відкриває можливості створення іон-селективних сенсорів.

У третьому розділі досліджено вплив лазерно-індукованих періодичних структур на електрохімічні та ЕХЛ-властивості електродів. Показано, що ЛППС-модифікація істотно змінює реакційну здатність поверхні: для ДФА зафіксовано появу інтенсивного ЕХЛ-сигналу на сталевих електродах, а для Ru(phen) на скловуглецевих електродах інтенсивність зростала до 30 разів. Натомість ДФА на скловуглецевих електродах не суттєво змінює рівень сигналу, тоді як Ru(phen) на модифікованих сталевих електродах не дає сигналу зовсім. Доведено, що ефект наноструктурування пов'язаний з оптимізацією міжфазних процесів та

локалізацією радикальних частинок у зонах підвищеного електричного поля. Це дозволяє розглядати ЛППС як перспективний інструмент керованої модифікації сенсорних поверхонь.

У четвертому розділі зосереджено увагу на вивченні перовскітних плівок CsPbBr_3 . Досліджено їх формування на електродах без додаткових стабілізаторів, що є відмінністю від традиційних колоїдних методик, як, наприклад, LARP технологія. Виявлено вплив умов крапельного нанесення: повільне формування забезпечує підвищену фотолюмінесценцію, тоді як прискорене – вищу ЕХЛ-активність. Показано, що використання анодних сореагентів (ТПА, ТФБН) супроводжується балансом між деградацією плівки та накопиченням продуктів окиснення, а нанесення підшару з продуктів ТФБН або механічне структурування плівки дозволяють суттєво підвищити інтенсивність і стабільність сигналу. При катодних сореагентах (пероксидисульфат) зафіксовано стабільну багатоциклову ЕХЛ-активність (не менше 37 циклів), формування пористих мікроканалів у плівці та наявність двох окремих ЕХЛ-процесів: одного, пов'язаного з кисневими центрами, і другого – з власною люмінесценцією перовскітів. Вперше була досліджена спектроскопія ЕХЛ сигналу подібної системи.

Узагальнено, що плівки Ленгмюра–Блоджетт, лазерно-індуковані періодичні структури та перовскітні плівки відкривають нові можливості для створення електрохемілюмінесцентних сенсорних платформ. Встановлені закономірності дозволяють цілеспрямовано регулювати структуру та властивості сенсорів, підвищувати інтенсивність і стабільність сигналів, розширювати набір детектованих аналітів та забезпечувати розробку високочутливих систем для аналітичної хімії та суміжних галузей.

У дисертаційній роботі представлено результати, що становлять **наукову новизну** та мають практичне значення для розвитку ЕХЛ сенсорів. Вперше розроблено методику створення ЛБ-сенсорів для ДФА у матриці ПММА, встановлено ефективність полімерної матриці для іммобілізації люмінофора та явище сольватохромії ДФА. Визначено оптимальну архітектуру сенсорів – двошарові Y-типові плівки, підтверджено вплив кількості шарів на ЕХЛ-сигнал і

досліджено аналітичні властивості системи «ДФА + ТФБН». Вперше зафіксовано специфічний вплив катіону Li^+ на ЕХЛ-відгук. Показано, що ЛППС істотно змінюють електрохімічні та ЕХЛ-властивості: для $\text{Ru}(\text{phen})$ інтенсивність сигналу на скловуглецевому електроді зростала у 30 разів, тоді як на сталевому електроді він зникав. Це доводить ключову роль наноструктурування у регулюванні міжфазних процесів. Досліджено перовськітні плівки CsPbBr_3 , сформовані без стабілізаторів безпосередньо на електродах. Встановлено залежність їх морфології та ЕХЛ-активності від умов висушування: швидке висихання забезпечує сильніший сигнал, тоді як повільне підвищує фотолюмінесценцію. Запропоновано стратегії підсилення ЕХЛ – нанесення підшару з продуктів окиснення ТФБН та механічне структурування, ефективність яких залежить від типу сореагента. Вперше описано стабільну катодну ЕХЛ перовськітних плівок із пероксидисульфатом (не менше 37 циклів), а також ідентифіковано два окремі механізми: пов'язаний із хемisorбованим киснем і з власною люмінесценцією перовськіту. Проведено спектральний аналіз їх внеску.

Практичне значення роботи полягає у створенні нових підходів до формування та оптимізації сенсорів: ЛБ-плівки дозволяють регулювати архітектуру сенсорів і підвищувати стабільність, виявлений ефект Li^+ може стати основою для іон-селективних систем, ЛППС-модифікація відкриває шлях до використання металевих електродів, а перовськітні плівки CsPbBr_3 є перспективними активними люмінофорами без додаткових стабілізаторів. Отримані результати створюють підґрунтя для розробки багатофункціональних сенсорних платформ у прикладній фізиці, нанотехнологіях та аналітичній хімії.

Ключові слова: електрохемілюмінесценція; електрохімічні сенсори; люмінофори; плівки Ленгмюра–Блоджетт; лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури; перовськіти; наноструктури; модифікація електродів.

SUMMARY

Martynov D.Yu. Promising nanostructures for electrochemiluminescent sensors. – Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy (Candidate of Physical and Mathematical Sciences) in the specialty 105 – “Applied Physics and Nanomaterials.” – Institute of Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2026.

The dissertation is devoted to the study of electrochemiluminescent (ECL) sensors, which consist of an electrode and a phosphor film formed by various methods. The main focus is on a comprehensive analysis of the influence of three key components of the sensor system – the method of film application, modification of the electrode surface, and the nature of the phosphor – on electrochemical and ECL characteristics. The study considers films obtained by the Langmuir-Blodgett method as a method of application, laser-induced periodic surface structures (LIPSS) as a means of controlled electrode modification, and new types of perovskite materials as promising phosphors.

Electrochemiluminescence is one of the most promising areas of modern analytical chemistry and solid-state physics due to its high sensitivity, low detection limits, and the possibility of combining it with various electrochemical methods.

However, a number of problems remain unresolved: the lack of stable and effective phosphors for repeated measurements, the limited choice of structural matrices for their immobilization, the instability of ECL signals in complex environments, and insufficient understanding of the influence of surface nanostructuring on interphase processes. That is why it is important to search for new materials and technologies that would allow targeted regulation of sensor properties – from molecular organization in thin films to controlled surface nanostructuring and the use of functional materials with unique electronic and optical characteristics, in particular perovskites. This approach opens up opportunities not only for expanding the set of detectable analytes, but also for a fundamental understanding of the mechanisms of ECL in complex multicomponent systems.

The first chapter systematizes theoretical ideas about the mechanisms of ECL (annihilation, co-reagent, and their derivatives), characterizes the classification of ECL systems, and provides examples of the practical application of the method. Particular attention is paid to the issues of targeted modification of electrode surfaces to regulate interphase processes that determine the intensity and spectral characteristics of radiation.

The second chapter summarizes modern approaches to the formation of sensors based on LB films. The wettability of electrode surfaces, photoluminescent properties, morphology, and electrochemical activity of films are investigated. Differences between stearic acid-based and polymethyl methacrylate (PMMA)-based films have been established, in particular, more effective immobilization of phosphors in the polymer matrix and the manifestation of solvatochromism of 9,10-diphenylanthracene (DPA). Particular attention was paid to analyzing the effect of sodium tetraphenylborate (TPhB) co-reagent on the ECL response of the system, and films of different types of application and number of layers were studied. Two-layer Y-type PMMA/DPA films were determined to be optimal for ECL measurements. The analytical capabilities of the “DPA + TPhB” system were tested and established. A specific effect of the Li^+ cation on ECL was revealed, which opens up possibilities for the creation of ion-selective sensors.

The third chapter investigates the effect of laser-induced periodic structures (LIPSS) on the electrochemical and ECL properties of electrodes. It has been shown that LIPSS modification significantly changes the reactivity of the surface: for DPA, an intense ECL signal was recorded on steel electrodes, and for Ru(phen) on glassy carbon electrodes, the intensity increased up to 30 times. In contrast, DPA on glassy carbon electrodes does not significantly change the signal level, while Ru(phen) on modified steel electrodes does not give a signal at all. It has been proven that the nanostructuring effect is associated with the optimization of interphase processes and the localization of radical particles in areas of increased electric field. This allows us to consider LIPSS as a promising tool for the controlled modification of sensor surfaces.

The fourth section focuses on the study of CsPbBr_3 perovskite films. Their formation on electrodes without additional stabilizers was investigated, which differs from traditional colloidal methods, such as LARP technology. The influence of drop-

coating conditions was revealed: slow formation provides increased photoluminescence, while accelerated formation provides higher ECL activity. It was shown that the use of anodic co-reagents (TPA, TPhB) is accompanied by a balance between film degradation and the accumulation of oxidation products, and the application of an underlayer of TPhB products or mechanical ablation of the film can significantly increase the intensity and stability of the signal. With cathode co-reagents (peroxydisulfate), stable multi-cycle ECL activity (at least 37 cycles) has been recorded, the formation of porous microchannels in the film, and the presence of two separate ECL processes: one associated with oxygen centers and the other with the intrinsic luminescence of perovskites. For the first time, ECL spectroscopy of the signal of such a system was investigated.

In summary, Langmuir–Blodgett films, laser-induced periodic structures, and perovskite films open up new possibilities for the creation of electrochemiluminescent sensor platforms. The established patterns allow for targeted regulation of the structure and properties of sensors, increasing the intensity and stability of signals, expanding the range of detected analytes, and ensuring the development of highly sensitive systems for analytical chemistry and related fields.

The dissertation presents results that constitute **scientific novelty** and are of practical importance for the development of ECL sensors. For the first time, a method for creating LB sensors for DPA in a PMMA matrix has been developed, the effectiveness of the polymer matrix for immobilizing the phosphor and the phenomenon of DPA solvatochromism have been established. The optimal sensor architecture has been determined—two-layer Y-type films—the influence of the number of layers on the ECL signal has been confirmed, and the analytical properties of the “DPA + TPhB” system have been investigated. For the first time, the specific influence of the Li^+ cation on the ECL response has been recorded. It was shown that LIPSS significantly change the electrochemical and ECL properties: for Ru(phen), the signal intensity on the glassy carbon electrode increased 30 times, while on the steel electrode it disappeared. This proves the key role of nanostructuring in the regulation of interphase processes. CsPbBr₃ perovskite films formed without stabilizers directly on electrodes were studied. The dependence of their morphology and EL activity on drying conditions was established:

rapid drying provides a stronger signal, while slow drying increases photoluminescence. Strategies for enhancing ECL were proposed—applying a sublayer of TPhB oxidation products and mechanical ablation, the effectiveness of which depends on the type of co-reagent. For the first time, stable cathodic ECL of perovskite films with peroxydisulfate (at least 37 cycles) has been described, and two separate mechanisms have been identified: associated with chemisorbed oxygen and with the intrinsic luminescence of perovskite. A spectral analysis of their contribution was performed.

The **practical significance** of the work lies in the creation of new approaches to the formation and optimization of sensors: LB films allow the architecture of sensors to be adjusted and stability to be increased, the detected Li^+ effect can become the basis for ion-selective systems, LIPSS modification opens the way to the use of metal electrodes, and CsPbBr_3 perovskite films are promising active phosphors without additional stabilizers. The results obtained create the basis for the development of multifunctional sensor platforms in applied physics, nanotechnology, and analytical chemistry.

Keywords: electrochemiluminescence; electrochemical sensors; phosphors; Langmuir–Blodgett films; laser-induced periodic surface structures; perovskites; nanostructures; electrode modification.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

D. Martynov, M. Slipchenko, D. Snizhko, and Yu. Zholudov, ‘Langmuir-Blodgett technology for creating electrochemiluminescent sensors’, *Functional Materials.*, vol. 32, no. 2, pp. 277–291, Jun. 2025, doi: 10.15407/fm32.02.277. *Категорія А, Q4*

D. Martynov, S. Bakin, V. Kyriy, O. Semenii, G. Xu, Yu. Zholudov, D. Snizhko, ‘Color imaging technology for electrochemiluminescence analysis with battery-free and wireless sensor array’, *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY*, vol. 1, no. 8, pp. 54–64, Aug. 2025, doi: 10.15199/48.2025.08.08. *Категорія А, Q4*

D. Yu. Martynov, E. V. Shlein, D. V. Snizhko, Ia. M. Gnilitzkyi, I. I. Bessalova, M. I. Slipchenko, Yu. T. Zholudov. ‘ELECTROCHEMILUMINESCENT SENSORS: MANUFACTURING TECHNOLOGIES AND ANALYTICAL CAPABILITIES. REVIEW’, *Sens. Electron. Microsyst. Technol.*, vol. 22, no. 2, pp. 27–47, Jun. 2025, doi: 10.18524/1815-7459.2025.2.333194. *Категорія Б*

D. Yu. Martynov, I. I. Bessalova, E. V. Shlein, M. I. Slipchenko, and Yu. T. Zholudov, ‘INFLUENCE OF THE MEDIUM ON THE ELECTROCHEMILUMINESCENT PROPERTIES OF MODIFIED ELECTRODES’, *Sens. Electron. Microsyst. Technol.*, vol. 22, no. 3, pp. 19–37, Sep. 2025, doi: 10.18524/1815-7459.2025.3.339802. *Категорія Б*

Додаткові публікації:

D. Martynov, D. Snizhko, M. Slipchenko, and Y. Zholudov, ‘Technology of Electrochemiluminescence Sensors Based on Langmuir-Blodgett Films with Polycyclic Organic Phosphors’, in 2023 IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), Kharkiv, Ukraine: IEEE, Oct. 2023, pp. 1–5. doi: 10.1109/KhPIWeek61412.2023.10312840.

D. Martynov, D. Snizhko, M. Slipchenko, and Y. Zholudov, ‘Effect of Lithium Ion on Electrochemiluminescent Response of Sensors Based on Langmuir-Blodgett Films

with Polycyclic Organic Phosphors', in 2024 IEEE 5th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), Kharkiv, Ukraine: IEEE, Oct. 2024, pp. 1–5. doi: 10.1109/KhPIWeek61434.2024.10878007.

D. Martynov, Y. Zholudov, M. Slipchenko, O. Slipchenko, and K. Korobchynskiy, 'Numerical Simulation of Kinetic Processes in Thin-layer Electrochemiluminescent Light Emitting Cells', in *Proceedings of the 4th International Workshop of IT-professionals on Artificial Intelligence: ProfIT AI 2024*, Oct. 2024, pp. 338–347. Accessed: Sep. 09, 2025

Спосіб нанесення плівок 9,10-дифенілантрацену в матриці поліметилметакрилату методом Ленгмюра-Блоджетт: пат. 152984 Україна: МПК C23C 14/00 / Жолудов Ю. Т., **Мартинів Д. Ю.**, Сніжко Д. В.; заявник і патентовласник **Мартинів Д. Ю.** – № u202204560; заявл. 05.12.2022; опубл. 03.05.2023, Бюл. № 18/2023.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

D. Martynov, Y. Zholudov, E. Reshetniak. «Electrochemiluminescent properties of sensors based on Langmuir-Blodgett films». XIII All-Ukrainian Science Conference of Students and Postgraduates «Chemical Karazin Readings-2021»: Abstracts, 2021: theses of additional studies. 2021, p. 150.

D. Martynov, Y. Zholudov, E. Reshetniak. «Study of electrochemiluminescent properties of sensors based on Langmuir-Blodgett films in solutions of a model analyte». I International Science Conference «Actual problems of chemistry, material knowledge and ecology», Lutsk: Volyn National University named after Lesya Ukrainka, 2021, 314 p.

D. Martynov, Y. Zholudov. «Electrochemiluminescent properties of sensors based on Langmuir-Blodgett films». International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications": Col. of forum materials, 18-20 September, 2023, Kharkiv, p. 24.

D. Martynov, D. Snizhko, G. Xu, and Y. Zholudov. «Heterogeneous Electrochemiluminescence in Film-modified Electrodes». The Twentieth International Symposium on Electroanalytical Chemistry 20th ISEAC. 2025, Changchun, China.

D. Martynov, D. Snizhko, G. Xu, and Y. Zholudov. «Heterogeneous Electrochemiluminescence Systems Based on Tetraphenylborate Co-reactant for Sensor Applications». 40th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. 2025, Changchun, China.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
SUMMARY	6
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА	10
ЗМІСТ.....	13
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ..	26
1.1. Загальні положення про електрохемілюмінесценцію (ЕХЛ)	26
1.2. Класифікація ЕХЛ-систем.....	27
1.3. Механізми ЕХЛ	28
1.4. ЕХЛ як аналітична методика	36
1.5. Сфери застосування ЕХЛ методу	38
1.6. Люмінофори в ЕХЛ.....	39
1.6.1 Неорганічні люмінофори	40
1.6.2 Органічні люмінофори	42
Висновок до Розділу 1	45
РОЗДІЛ 2. ПЛІВКИ, СФОРМОВАНІ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА–	
БЛОДЖЕТТ, В ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ.....	47
2.1. Теоретичні основи методу Ленгмюра–Блоджетт	47
2.1.1. Явище формування плівок Ленгмюра	49
2.1.2. Фізико-хімічні аспекти перенесення плівок	51
2.1.3. Застосування плівок, сформованих методом ЛБ. Вплив на ЕХЛ	55
2.2. Експериментальні дослідження.....	57
2.2.1. Умови та методики проведення експерименту.....	57

2.2.2. Дослідження змочуваності поверхні сенсорів методом сидячої краплі	59
2.2.3. Дослідження фотолюмінесцентних властивостей сенсорів методом твердофазної флуориметрії.	64
2.2.4. Дослідження морфології поверхні сенсорів методом атомно–силової мікроскопії	69
2.2.5. Дослідження електрохімічної активності поверхні сенсорів методом циклічної вольтамперометрії.....	73
2.2.6. Дослідження оптимальних умов для ЕХЛ–аналізу.....	77
2.2.7. Дослідження аналітичних властивостей системи «ТФБН + ДФА»	81
2.2.8. Виявлення специфічного впливу катіону Li^+ на ЕХЛ 9,10-дифенілантрацену.....	83
Висновок до Розділу 2	86
РОЗДІЛ 3. ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНІ ПЕРІОДИЧНІ ПОВЕРХНЕВІ СТРУКТУРИ В ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ	89
3.1. Теоретичні основи формування ЛППС	89
3.1.1. Вплив параметрів лазеру та матеріалу.....	92
3.1.2. Застосування ЛППС	93
3.1.2.1. Використання в оптиці, медицині, трибології та біоміметичних технологіях.....	94
3.1.2.2. Застосування в електрохімічних дослідженнях та в сонячній енергетиці.....	97
3.1.3. Вплив на ЕХЛ.....	100
3.2. Експериментальні дослідження.....	105
3.2.1. Умови та методики проведення експерименту.....	105

	15
3.2.2. Дослідження ЕХЛ властивостей модифікованих ЛППС електродів із ДФА в якості люмінофору.....	106
3.2.3. Дослідження ЕХЛ властивостей модифікованих ЛППС електродів із Ru(phen) в якості люмінофору	114
Висновок до Розділу 3	123
РОЗДІЛ 4. ПЕРОВСЬКІТНІ ПЛІВКИ В ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ	125
4.1. Теоретичні основи перовськітних матеріалів	125
4.1.1. Енергетичні рівні та заборонені зони	126
4.1.2. Вплив дефектів та їх корекція	130
4.1.3. ЕХЛ в перовськітних системах.....	134
4.1.4. Механізми ЕХЛ в перовськітних системах.....	135
4.2. Експериментальні дослідження.....	140
4.2.1. Умови та методики проведення експерименту.....	140
4.2.2. Дослідження ЕХЛ властивостей перовськітів із анодними сореагентами.....	141
4.2.3. Дослідження ЕХЛ властивостей перовськітів із катодними сореагентами.....	157
4.2.4. Дослідження спектральних властивостей ЕХЛ сигналу перовськітів із катодним сореагентом.	169
Висновки до Розділу 4	176
ВИСНОВКИ.....	178
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	181
Додаток А. Дослідження ЕХЛ властивостей плівок, сформованих методом Ленгмюра-Блоджетт.....	200
Додаток А.1. Приготування розчинів.	200

Додаток А.2. Умови формування плівок у ванні Ленгмюра-Блоджетт. .	203
Додаток А.3. Очищення електродів.	206
Додаток А.4. Відомості щодо змочуваності поверхні сенсорів.	207
Додаток А.5. Відомості щодо фотолюмінісцентних властивостей сенсорів.	209
Додаток А.6. Відомості щодо морфології поверхні сенсорів.	210
Додаток А.7. Відомості щодо оптимальних умов для ЕХЛ-аналізу.	219
Додаток А.8. Відомості аналітичних властивостей системи «ТФБН + ДФА»	226
Додаток Б. Дослідження ЕХЛ властивостей лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур.	228
Додаток Б.1. Методики модифікації поверхні лазерною абляцією.	228
Додаток Б.2. Приготування розчинів.	228
Додаток Б.3. Фотомікроскопія отриманих електродів з ЛППС та після нанесення плівок ДФА.	229
Додаток Б.4. Очищення електродів.	236
Додаток Б.5. Фотомікроскопія отриманих електродів з ЛППС та після нанесення плівок Ru(phen).	240
Додаток В. Дослідження ЕХЛ властивостей перовськітних наноматеріалів.	257
Додаток В.1. Фотомікроскопія отриманих плівок перовськітів.	257
Додаток В.2. АСМ знімки поверхні плівки перовськітів.	267
Додаток В.3. Відомості щодо особливостей перовськітів із анодними сореагентами.	269
Додаток В.4. Опис технології механічного структурування.	274

Додаток В.5. Відомості щодо особливостей перовскітів із катодними сореагентами.....	275
Додаток В.6. Відомості щодо впливу гідролізу та електролізу на плівки перовскітів.....	281
Додаток В.7. Відомості щодо спектрального аналізу ЕХЛ перовскітів із катодними сореагентами.	284

ВСТУП

Актуальність теми.

Сучасний етап розвитку прикладної фізики та наноматеріалів характеризується зростаючим інтересом до вивчення тонких плівок та наноструктур, здатних демонструвати специфічні фізико-хімічні властивості у міжфазних системах. Розуміння механізмів переносу заряду, генерації та релаксації збуджених станів у таких структурах є необхідною передумовою для створення нових функціональних матеріалів, придатних для сенсорики та оптоелектроніки. Одним із напрямів, де результати фундаментальних досліджень безпосередньо трансформуються у прикладні розробки, є електрохемілюмінесценція (ЕХЛ).

Метод ЕХЛ поєднує люмінесцентне детектування з електрохімічним керуванням перебігом реакцій, що робить його цінним інструментом як для фундаментальних досліджень фізико-хімічних процесів, так і для створення високочутливих сенсорних платформ. Перевагами цього методу є низькі межі виявлення, широкий динамічний діапазон та можливість додаткового контролю реакцій за допомогою вольтамперометрії. Саме тому ЕХЛ знаходить застосування у медичній діагностиці, біоаналітиці та моніторингу навколишнього середовища.

Одним із підходів до створення ЕХЛ-систем є використання плівок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), які забезпечують формування впорядкованих моно- та багатошарових структур на електродних поверхнях. Їх особливість полягає у можливості контролювати товщину, щільність і просторову організацію люмінофорів, що впливає на відстань між ними та, відповідно, на процеси енергетичного переносу, ефективність люмінесценції й електронного транспорту. Таким чином, ЛБ-плівки виступають як модельні системи для дослідження фізико-хімічних механізмів формування ЕХЛ-сигналу та як платформа для створення сенсорних матеріалів із відтворюваними властивостями.

Перспективним напрямом є використання лазер-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС), які формуються на електродах під дією ультракоротких імпульсів лазерного випромінювання. Відомо, що такі структури

змінюють морфологію та електрохімічні характеристики поверхонь, однак їхній вплив на ЕХЛ-процеси практично не досліджено. Вивчення особливостей ЕХЛ на ЛППС-модифікованих електродах є новим науковим завданням, вирішення якого дозволить з'ясувати роль нанотопографії у генерації збуджених станів та запропонувати нові способи керування властивостями сенсорних платформ.

Окреме значення мають перовськітні матеріали, що завдяки своїм електронним і оптичним характеристикам демонструють високий потенціал у фотоніці та електроніці. Дослідження показують, що перовськітні плівки можуть бути ефективними люмінофорами в ЕХЛ-системах. У даній роботі використано підхід, за якого перовськітні шари формуються безпосередньо на поверхні електрода, без введення додаткових стабілізаторів, що дозволяє вивчати властивості матеріалу в умовах, наближених до реальних сенсорних застосувань, та досліджувати його взаємодію з електродною поверхнею в процесі електролізу.

Таким чином, комплексне дослідження ЛБ-плівок, ЛППС-модифікованих поверхонь і перовськітних структур дозволяє не лише встановити фізико-хімічні механізми генерації та стабілізації ЕХЛ-сигналів, а й створює наукове підґрунтя для їх практичного використання у високочутливих аналітичних системах.

Мета дослідження:

Розробка та обґрунтування підходів до цілеспрямованої модифікації електродних поверхонь плівками, сформованих методом Ленгмюра–Блоджетт, лазерно-індукованими періодичними структурами та перовськітними плівками для підвищення ефективності електрохемілюмінесцентних процесів і створення нових сенсорних платформ.

Завдання дослідження:

Для досягнення поставленої мети у роботі визначено такі завдання:

1. Оцінити фізико-хімічні властивості плівок різного складу, отриманих методом Ленгмюра–Блоджетт, з метою підвищення чутливості, стабільності для подальшого застосування в модифікації поверхні електродів. Визначити сореагент

(аналіт), здатний давати ЕХЛ–сигнал з отриманими сенсорами. Перевірити аналітичні властивості отриманих сенсорів.

2. Визначити вплив модифікації електродів ЛППС на електрохімічну поведінку та генерацію ЕХЛ на сталевих та скловуглецевих електродах.

3. Вивчити ЕХЛ властивості перовськітних плівок, сформованих безпосередньо на електродних поверхнях без додаткових стабілізаторів із анодними та катодними сореагентами. Встановити залежність ЕХЛ-відгуку від умов формування, морфології та складу плівки. Визначити способи збільшення інтенсивності ЕХЛ сигналу отриманих плівок.

4. Встановити вплив сореагентів на механізми генерації ЕХЛ на ЛБ-, ЛППС- та перовськітних плівках. Визначити відмінності у кінетиці, стабільності та спектральних характеристиках сигналу.

5. Оптимізувати умови проведення ЕХЛ-вимірювань для підвищення відтворюваності та стабільності сигналів, забезпечивши кореляцію між структурними параметрами плівок і їх електрооптичними характеристиками.

Об'єкт дослідження:

Електрохемілюмінесцентні системи на основі органічних і неорганічних люмінофорів у поєднанні з модифікованими електродними поверхнями та способом нанесення плівок.

Предмет дослідження:

Закономірності впливу плівок Ленгмюра–Блоджетт, лазерно-індукованих періодичних структур та перовськітних плівок на електрохімічні та люмінесцентні властивості сенсорних систем.

Методи дослідження:

У роботі застосовано комплекс сучасних фізико-хімічних методів: метод сидячої краплі для визначення змочуваності; твердофазну флуориметрію для дослідження фотолюмінесцентних властивостей плівок; атомно-силову

мікроскопію (АСМ) для аналізу морфології поверхні; циклічну вольтамперометрію (ЦВАМ) для оцінки електрохімічної активності; спектральні методи для вивчення ЕХЛ сигналів; електрохемілюмінесцентний метод; методи нанесення, а саме метод крапельного нанесення (drop-casting), обертального нанесення (spin-coating), метод Ленгмюра-Блоджетт; а також стандартні методики приготування розчинів, підготовки електродів та підготовки зразків для дослідження.

Наукова новизна:

1. Отримало подальший розвиток дослідження ЕХЛ сенсорів на основі плівок, сформованих методом Ленгмюра–Блоджетт, а саме 9,10-дифенілантрацену (ДФА) в матриці поліметілметакрилату (ПММА). Встановлено, що полімерна матриця ПММА забезпечує ефективнішу іммобілізацію люмінофору, а також продемонстровано явище сольватохромії ДФА у плівках ПММА. Експериментально визначено оптимальні параметри ЛБ-сенсорів за допомогою АСМ та ЦВАМ: найбільш ефективними є двошарові плівки Y-типу. Доведено вплив кількості шарів на ЕХЛ-сигнал і підтверджено особливості ЕХЛ поведінки системи «ДФА + ТФБН», обумовлені електролізом ТФБН. Вперше досліджено аналітичні властивості системи із ТФБН в якості модельного аналіту. Запропоновано методику створення сенсорів ЕХЛ методом Ленгмюра-Блоджетт для ДФА як люмінофора на основі проведених досліджень.

2. Вперше виявлено специфічний вплив катіону Li^+ на ЕХЛ 9,10-дифенілантрацену в ЛБ-плівках, що може бути потенційно використано для створення іон-селективних ЕХЛ сенсорів.

3. Встановлено вплив ЛППС на ЕХЛ системи з іммобілізованими люмінофорами. Показано, що наноструктурування електродів значно суттєво посилює ЕХЛ-сигнал ДФА на сталевих і скловуглецевих поверхнях, а для Ru(phen) інтенсивність сигналу на модифікованому скловуглецевому електроді зростає у 30 разів. Виявлено зникнення ЕХЛ-сигналу Ru(phen) на сталевому електроді після модифікації. Запропоновано оптимальні методи очищення електродів залежно від матеріалу.

4. Вперше досліджено ЕХЛ властивості перовськітних плівок CsPbBr_3 , сформованих без стабілізуючих добавок безпосередньо на поверхні електродів. Виявлено вплив умов висушування на морфологію та ЕХЛ-активність плівок: прискорене висихання забезпечує вищу інтенсивність та ранній початок сигналу, тоді як повільне сприяє більшій фотолюмінесценції, але меншій ЕХЛ. Запропоновано стратегії підвищення ЕХЛ-сигналу перовськітних плівок у анодній області потенціалів: нанесення підшару з продуктів окиснення ТФБН та механічне структурування, яка створює мікроканали і покращує генерацію радикалів. Встановлено різну ефективність цих підходів для ТФБН та ТПА.

5. Продемонстровано стабільну катодну ЕХЛ перовськітних плівок CsPbBr_3 із пероксидисульфатом як сореагентом – щонайменше протягом 37 циклів електролізу. Виявлено, що газоутворення і радикальні процеси формують пористі зони, які покращують проникність для сореагента. Вперше ідентифіковано два окремі механізми катодної ЕХЛ у перовськітних плівках із пероксидисульфатом та вперше проведено їхній спектральний аналіз. Показано, що один процес пов'язаний із хемisorбованим киснем, інший – із власним випромінюванням CsPbBr_3 .

Практичне значення отриманих результатів:

1. Розроблено підхід до створення ЕХЛ-сенсорів на основі плівок Ленгмюра–Блоджетт, що дає змогу оптимізувати їхню архітектуру (кількість шарів, тип плівки, матрична речовина) для підвищення стабільності та чутливості. Це відкриває можливість застосування таких сенсорів у хімічному аналізі.

2. Виявлений вплив катіону Li^+ на ЕХЛ-системи з ДФА є важливим відкриттям для розуміння фундаментальних принципів ЕХЛ, а також може бути використаний для розробки іон-селективних сенсорів та нових аналітичних платформ для визначення металів у біологічних і природних об'єктах.

3. Модифікація електродів методом ЛППС продемонструвала потенціал для суттєвого підсилення ЕХЛ-сигналів. Це створює основу для застосування лазерної наноструктуризації поверхні в розробці високочутливих сенсорних

систем, у тому числі з використанням металевих електродів, які раніше вважалися малопридатними для ЕХЛ.

4. Встановлені особливості поведінки перовськітних плівок CsPbBr_3 при анодних і катодних процесах дозволяють використовувати їх як активні люмінофори без стабілізуючих домішок, що спрощує технологію створення сенсорів і знижує вартість підготовки зразків.

5. Запропоновані стратегії підвищення ЕХЛ активності перовськітних плівок (механічне структурування, нанесення підшару з продуктів окиснення ТФБН) можуть бути застосовані як універсальні методи покращення характеристик тонкоплівкових сенсорних структур у різних аналітичних системах.

6. Спектральне розділення внесків окремих процесів у катодній ЕХЛ перовськітів створює передумови для подальшого використання CsPbBr_3 як багатофункціонального сенсорного матеріалу, що одночасно виконує роль люмінофора та індикатора хімічних перетворень у міжфазній області. Оскільки в генерації ЕХЛ сигналу бере участь розчинений кисень, отримані результати дозволяють вивчати дію антиоксидантних речовин на перовськітних сенсорах, ЕХЛ яких є стабільною та відтворюваною, що є рідкістю серед нових ЕХЛ люмінофорів.

7. Отримані результати можуть бути використані у прикладній фізиці та нанотехнологіях для розробки нових сенсорних платформ, а також у аналітичній хімії для підвищення чутливості й селективності визначення аналітів у складних матрицях (біологічних, фармакологічних, екологічних).

Особистий внесок здобувача:

Усі результати досліджень, викладені в дисертації, отримано безпосередньо автором. Вибір об'єктів і методів дослідження, а також постановку наукових завдань здійснено спільно з науковим керівником пров. н. с., д. ф.-м. н., проф. Сліпченком М. І. та науковим консультантом д. ф.-м. н., проф. Жолудовим Ю. Т. Нанесення лазерно-індукованих поверхневих періодичних структур виконано д. філос. (PhD), доц. Гніліцьким Я. М. на базі ТОВ «НовіНано Лаб». Розчини

перовськітів були отримані за методикою, розробленою д. т. н., ст. н. с. Беспаловою І. І. Технології приготування розчинів перовськітів та створення ЛППС не належать автору і не включаються до результатів дисертаційної роботи. Атомно-силова мікроскопія проводилася спільно з д. т. н., проф. Сніжком Д. В.

Автор самостійно підготував зразки та модифікував електроди методами крапельного нанесення (drop-casting), обертального нанесення (spin-coating) і за методом Ленгмюра–Блоджетт, провів визначення змочуваності методом сидячої краплі, виконав твердофазні флуориметричні дослідження фотолюмінесцентних властивостей плівок і дослідив морфологію поверхні за допомогою атомно-силової мікроскопії. Автором проведено електрохімічні дослідження методом циклічної вольтамперометрії, а також дослідження електрохемілюмінесцентних властивостей із застосуванням спектрального аналізу. Автор здійснив підготовку електродів, приготування розчинів і зразків для дослідження, провів усі серії експериментів, здійснив обробку та інтерпретацію результатів і сформулював основні висновки. Автор не брав участі в нанесенні ЛППС і приготуванні розчинів перовськітів. Усі положення дисертації, винесені на захист, отримані автором особисто.

Апробація матеріалів дисертації:

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на наступних міжнародних, вітчизняних конференціях, семінарах та школах-семінарах: 2023 IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), 2023 (Харків, Україна); International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", 2023 (Харків, Україна); 2024 IEEE 5th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), 2024 (Харків, Україна); 4th International Workshop of IT-professionals on Artificial Intelligence: ProfIT AI (CEUR Workshop Proceedings), 2024 (Кембрідж, США); The Twentieth International Symposium on Electroanalytical Chemistry 20th ISEAC, 2025 (Чанчунь, КНР); 40th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2025 (Чанчунь, КНР).

Публікації:

Основні результати дисертації представлені у 4 друкованих джерелах, серед яких 2 статті надрукованих в міжнародних наукових журналах індексованих у наукометричній базі Scopus і 2 статті у фаховому українському виданні категорії «Б». Результати, які висвітлені у дисертації, представлено на 8 вітчизняних та міжнародних наукових конференціях, серед яких 3 статі за матеріалами конференції, а також у вигляді патенту на корисну модель.

Зв'язок роботи з програмами, грантами:

Роботу було проведено в рамках наступних наукових проєктів:

- Новітні (електро)хемілюмінесценційні (біо)сенсорні платформи з лазерно-індукованими функціональними мікро- та наноструктурами, ДР № 0121U112205
- Нові технології електрохемілюмінесцентного виявлення біологічно важливих флуоресцентних амінів без використання міток (замовник – МОН України), ДР № 0119U102307
- Розробка принципів мультипараметричної оцінки стану водних об'єктів електрохімічними, хемі- та електрохемілюмінесцентними методами, ДР 0124U000601
- Розробка принципів мультипараметричної оцінки антиоксидантної активності біологічних зразків хемі- та електрохемілюмінесцентним методами, ДР 0122U001533

Структура та обсяг дисертації:

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації складає 287 сторінок і включає 94 рисунки, 7 таблиць та 3 додатки. Основна частина дисертації складає 163 сторінок, додатки – 87 сторінок. Список використаних джерел складається з 235 найменувань.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

1.1. Загальні положення про електрохемілюмінесценцію (ЕХЛ)

Електрохемілюмінесценція (ЕХЛ) – це випромінювання світла, зумовлене електрохімічними реакціями, що ініціюються прикладанням електричного потенціалу до електрода. У результаті утворюються високоенергетичні проміжні продукти, які взаємодіють і викликають збудження люмінофора, що релаксує з випромінюванням фотонів. [1], [2] Таким чином, електрична енергія безпосередньо перетворюється в оптичну. [3], [4] У порівнянні з традиційною хемілюмінесценцією, де реакція відбувається при змішуванні реагентів у розчині, в ЕХЛ один з активних видів утворюється безпосередньо на поверхні електрода з попередника, що дає змогу здійснювати просторово-часовий контроль процесу. [1] Крім того, на відміну від фотолюмінесценції, ЕХЛ не потребує зовнішнього джерела збудження, що знижує фонові шуми. [1], [5]

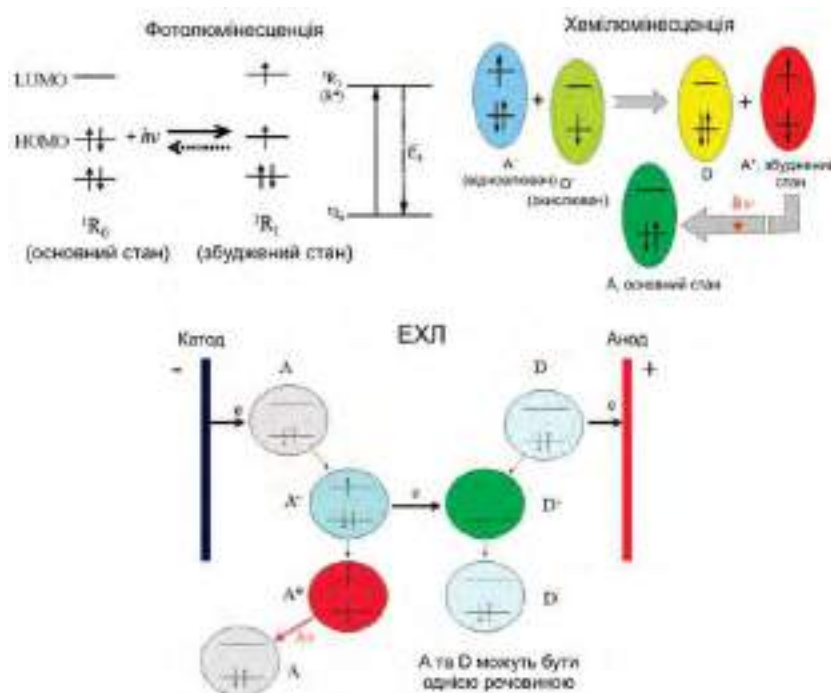


Рисунок 1.1. Схематичні діаграми з загальними принципами (а) фотолюмінесценції, (б) хемілюмінесценції, та (в) електрогенерованої хемілюмінесценції.

Процес ЕХЛ можна поділити на три етапи: (1) електрохімічне генерування реакційноздатних проміжних продуктів, (2) утворення електронно-збудженого стану люмінофора та (3) випромінювання світла під час релаксації. [2], [6]

На першому етапі прикладений потенціал ініціює окисно-відновні реакції на електроді в розчині, що містить люмінофор або його суміш з сореагентом. У результаті утворюються радикальні іони люмінофора, які взаємодіють і спричиняють збудження люмінофора до вищого електронного рівня. Механізм залежить від природи реагентів. Процес завершується релаксацією та випромінюванням фотона; довжина хвилі визначається енергетичним розривом між збудженим і основним станами. [7] Ефективність ЕХЛ значною мірою залежить від електронного переносу, який, у свою чергу, обумовлений провідністю, хімічною стабільністю, площею електрода та просторовим розташуванням люмінофора відносно поверхні електрода. [8]

1.2. Класифікація ЕХЛ-систем

ЕХЛ-системи класифікуються за просторовим розташуванням реагентів (гомогенні й гетерогенні) та за механізмом збудження (класичні та некласичні) [2].

У гомогенних системах люмінофор і сореагент перебувають у розчині, де під дією потенціалу окиснюються або відновлюються на електроді. Проміжні продукти дифундують у приелектродну зону, де взаємодіють, збуджуючи люмінофор, що релаксує з випромінюванням. Типовим прикладом є система трис(2,2'-біпіридил)рутенію(II) з три-н-пропіламіном (ТПА) у водному середовищі, де окиснення на електроді генерує збуджений стан $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, що випромінює в помаранчевому діапазоні. [6] У гетерогенних системах один з реагентів (зазвичай люмінофор) іммобілізовано на електроді, а сореагент перебуває в розчині. Прикладений потенціал активує сореагент, що взаємодіє з люмінофором, ініціюючи люмінесценцію. Такий підхід застосовується в сенсорних технологіях. [9]

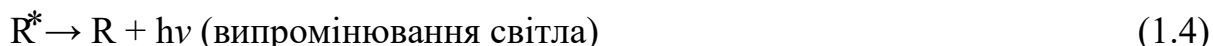
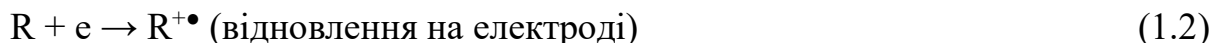
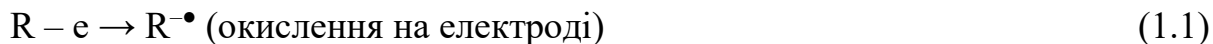
Термінологія «класичний» і «некласичний» ЕХЛ відображає етапи розвитку методу. Класичні системи базуються на механізмі анігіляції: люмінофор окиснюється й відновлюється в розчині, що призводить до генерації збудженого стану. У некласичних системах використовуються сореагенти, які активно залучаються в електрохімічний процес і взаємодіють з люмінофором або його похідними. [7] Сучасні концепції охоплюють альтернативні механізми збудження або застосування зовнішніх стимулів [1], [10]. Наприклад, у фотоіндукованому ЕХЛ (РЕХЛ) збудження відбувається за рахунок падаючого світла, що знижує необхідний електрохімічний потенціал і розширює коло застосовуваних матеріалів [11]. Безсореагентні ЕХЛ-системи реалізують випромінювання через пряме електроокиснення люмінофорів, таких як нанокластери золота з поверхневими дефектами, що мінімізує складність системи та знижує ризики, пов'язані з нестабільністю сореагентів [21], [12]. Агрегаційно-індукована ЕХЛ (АІЕХЛ) забезпечує підсилення випромінювання при агрегації люмінофорів, зокрема на електродних поверхнях, що сприяє генерації збудженого стану. [13] Біполярна електрохімія дозволяє бездротово реалізувати анігіляційний механізм через біполярні електроди, що відкриває можливості для дистанційного керування ЕХЛ у мікрофлюїдних пристроях. [14] Розвиток некласичних концепцій відображає прагнення до розширення функціоналу ЕХЛ та подолання обмежень традиційних систем. [1]

1.3. Механізми ЕХЛ

Системи ЕХЛ зазвичай класифікуються за механізмами ініціювання люмінесценції, серед яких основними є **сореагентний** і **анігіляційний** механізми. Сучасні дослідження орієнтовані на некласичні механізми з участю сореагентів, хоча для фундаментального розуміння процесу корисно розглядати і анігіляційний механізм як базу.

Механізм анігіляції передбачає генерацію окисленої та відновленої форм люмінофора внаслідок прикладання імпульсного потенціалу або використання

двоелектродної конфігурації. Окиснення та відновлення люмінофора призводять до утворення катіон-радикала ($R^{\bullet+}$) та аніон-радикала ($R^{\bullet-}$), а екзергонічний електронний перенос між ними викликає анігіляцію, в результаті якої утворюється збуджений стан люмінофора, що релаксує з випромінюванням світла.

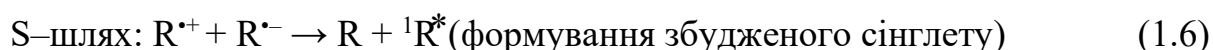


Такий механізм характерний для неводних середовищ, де стабільність проміжних радикалів забезпечує ефективність процесу. Прикладом є система 9,10-дифенілантрацену (ДФА) та $Ru(bpy)_3^{2+}$ в неводних розчинах [6].

Анігіляція також може відбуватися в змішаних системах, де присутні різні радикал-іони. [7]. Залежно від енергії реакції анігіляції (1.3), отриманий збуджений стан емітера R^* може бути або найменшим за енергією збудженим синглетним станом ($^1R^*$), або триплетним станом ($^3R^*$). Кількісну оцінку термодинамічної доцільності анігіляційного процесу дозволяє провести розрахунок ентальпії анігіляції $-\Delta H_{ann}$:

$$-\Delta H_{ann} = E_p(R/R^{\bullet+}) - E_p(R/R^{\bullet-}) - 0,16, \quad (1.5)$$

де $-\Delta H_{ann}$ (eV) – ентальпія анігіляції іонів, E_p – потенціал піку для електрохімічного окиснення або відновлення (eV), 0,16 – приблизне значення ентропійного члена ($T\Delta S$) при 25 °C (0,10 eV) з додаванням 0,057 eV, що є результатом різниці між потенціалами піків прямої та зворотної окислювально-відновних реакцій (рівняння 1.1 та 1.2). [6] Якщо значення $-\Delta H_{ann}$ перевищує енергію найнижчого збудженого синглетного стану молекули (E_s), то формування R^* відбувається ефективно, і система йде S-шляхом. Типовим прикладом є система $ДФА^{\bullet+} / ДФА^{\bullet-}$ (9,10-дифенілантрацен). [7] Попри свою важливість, анігіляційний механізм обмежено використовується в біоаналітичних застосуваннях через вимоги до середовища, нестабільність радикалів у воді та утворення побічних продуктів.



У разі, коли $-\Delta H_{\text{ann}}$ менше, ніж E_s , але перевищує енергію триплетного збудженого стану (E_t), переважно утворюється триплет $^3R^*$, який може згодом трансформуватись у синглет $^1R^*$ шляхом триплет-триплетної анігіляції (ТТА):



Такі реакції відбуваються в енергетично дефіцитних системах, як комбінації ТМФД $^{\bullet+}$ /ДФА $^{\bullet-}$ або ТМФД $^{\bullet+}$ /антрацен (ТМФД – N,N,N',N'-тетраметил-р-фенілендіамін). У рідких середовищах випромінювання від $^3R^*$ зазвичай неефективне через тривалий час його життя та гасіння через взаємодію з радикал-іонами або киснем. Якщо $-\Delta H_{\text{ann}}$ наближається до E_s , можливе одночасне протікання S- і T-маршрутів (ST-шляхи), наприклад, у анігіляції іонів рубрену. Окрім синглетних і триплетних станів, анігіляція може утворювати ексимерні та ексиплексні стани, характерні для планарних ПАВ (пірен, перилен) [7]. Реакції ТТА також можуть генерувати ексимерні й ексиплексні стани [15]. Такі перетворення відносять до E-механізму.

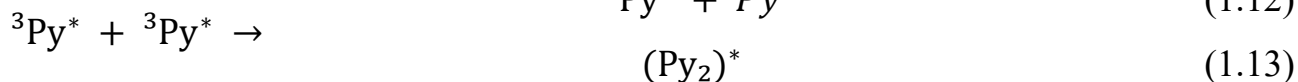
У флуоресценції ексимери (збуджені димери) утворюються внаслідок реакції основного стану (R) та збудженого стану (R^*) за рівнянням:



На відміну від флуоресценції, пряме утворення ексимера ($(R_2)^*$) може відбуватися також під час аннігіляції іонів в ЕХЛ за рівнянням:



Залежно від структури R і часу життя R^* , внесок реакції (1.9) в ЕХЛ може бути незначним. Ексимери 9,10-диметилантрацену, фенантрени, перилени та 3,4-бензпірену формуються переважно за рівнянням (1.10) [7]. Ексимер може утворюватися й під час аннігіляції триплетних станів (ТТА) за рівняннями. Бард із колегами показали ексимери пірену при анігіляції його радикального аніону ($Py^{\bullet-}$) радикальним катіоном $TMPPD^{+\bullet}$ на кільцево-дисковому електроді [15]:

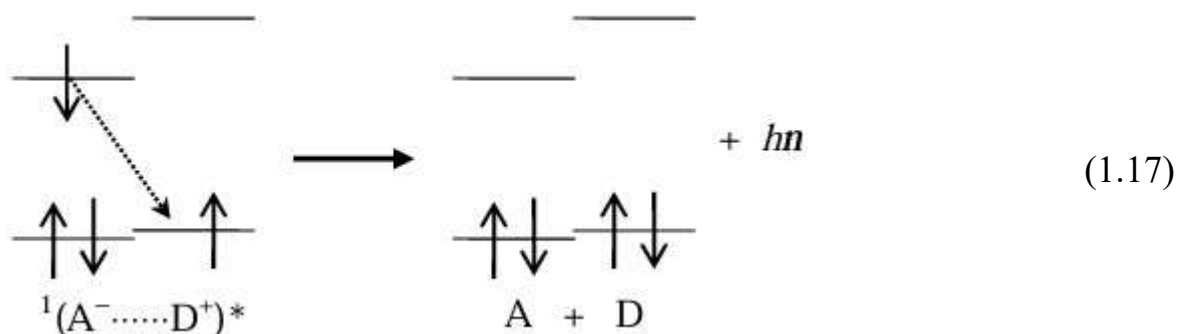


Аналогічно до утворення ексимерів, ексиплекси (збуджені комплекси) можуть утворюватися за рівняннями:



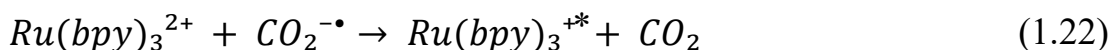
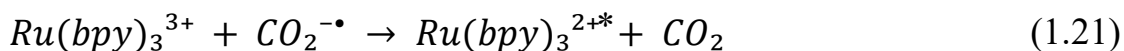
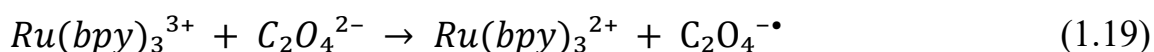
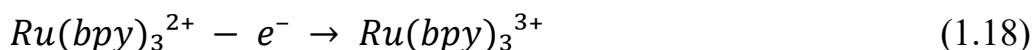
Випромінювання ексиплексів здебільшого відбувається через реакцію (1.14) [7], хоча механізм утворення залежить від доступної енергії при аннігіляції іонів. Шлях гасіння синглетного стану (1.15) є неефективним в ЕХЛ, якщо збуджений синглетний стан не утворюється поблизу донора (D). Емісія ексиплексів зазвичай має широкий спектр безбарвного випромінювання з червоним зміщенням щодо синглетного випромінювання молекул. Полярність розчинника впливає на довжину хвилі та інтенсивність випромінювання, проявляючи сольватохромію. [7], [16], [17] Ексиплекси зазвичай мають вищу енергію випромінювання в середовищах з низькою діелектричною проникністю, ніж ексимери. Викиди з мономера та ексимера часто спостерігаються в одному спектрі [15]. Такі комплекси можуть утворюватися й при фотозбудженні [7], хоча це частіше трапляється для радикал-іонів під час рекомбінації при ЕХЛ [16]. Зміни в діелектричній проникності середовища, концентрації електролітів чи реагентів можуть контролювати швидкість реакцій і рівновагу шляхів, підвищуючи енергію випромінювання та ефективність ЕХЛ. [1], [10], [17]

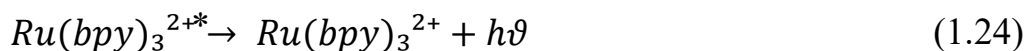
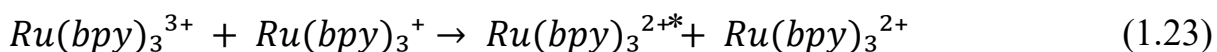
Випромінювання сформованих ексиплексів може бути описано наступною схемою:



Типовий приклад – система ЕХЛ РТР^{-•}/ТРТА^{+•} (РТР = р-терфеніл, ТРТА = три-р-толіламін) в ацетонітрилі [7]. Випромінювання в видимому діапазоні (400–700 нм) можливе, коли енергетичний рівень збудження Еs знаходиться в межах від 3,1 до 1,8 еВ. [18] Для ефективної ЕХЛ необхідне електрохімічне вікно в межах 3,3–2 В [4], [17], що забезпечує утворення йон-радикалів. Тому ацетонітрил з ТБАП використовується для дослідження іонної анігіляції. Інші системи розчинник-фоновий електроліт для таких досліджень наведені в роботах. Для формування йонної анігіляції в ЕХЛ необхідні стабільні радикальні іони молекул-попередників в електроліті, що визначається методом циклічної вольтамперометрії (ЦВАМ); ефективність флуоресценції продукту реакції оцінюється флуоресцентним методом; також потрібна достатня енергія для переносу електронів. [17]

Сореагентний механізм є домінуючим у практичних застосуваннях ЕХЛ, зокрема в аналітичній хімії та біосенсорах. Він передбачає електрохімічну активацію сореагента на електроді, що призводить до утворення реактивних проміжних частинок, які взаємодіють з люмінофором, викликаючи його збудження. Використання сореагента є необхідним, коли радикальні іони нестабільні або не утворюються через вузьке потенціальне вікно розчинника, а також дозволяє спостерігати ЕХЛ для флуоресцентних сполук, які не можуть бути окислені чи відновлені. Це також усуває ефект гасіння киснем при іонній анігіляції, що дає можливість аналізувати в присутності кисню [19]. Це особливо важливо для водних розчинів, де нестабільність радикальних іонів ускладнює утворення цих частинок [20]. Першим сореагентом для ЕХЛ був оксалат-іон (C₂O₄²⁻), який при окисненні утворює сильний відновник CO₂^{-•} (E° = -1,9 В проти НВЕ) та CO₂. Наприклад, в водному розчині Ru(bpy)₃²⁺ утворює ЕХЛ за схемою [6]:





Залежно від послідовності окисно-відновних реакцій розрізняють два підтипи сореагентного механізму [2]:

Окислювально-відновний шлях, типовий для водних систем, де сореагент (наприклад, трипропіламін, ТПА) окиснюється на аноді з утворенням катіон-радикала. Останній дегідрується, формуючи сильний редукуючий проміжний продукт, який реагує з окисненою формою люмінофора ($Ru(bpy)_3^{3+}$), викликаючи утворення його збудженого стану. **Відновно-окислювальний шлях**, менш поширений, передбачає початкове електрохімічне відновлення люмінофора та сореагентів (наприклад, бензоїлпероксиду або гідразину), після чого окислювальний проміжний продукт взаємодіє з відновленим люмінофором, викликаючи його збудження.

Таблиця наводить типові системи для ЕХЛ-аналізу, що використовують сореагенти, з описом проміжних продуктів та їх окисно-відновлювальних потенціалів. Найбільш поширеними сореагентами для генерації ЕХЛ шляхом окисно-відновної реакції є оксалати та третинні аміни. Сореагенти сильно залежать від обраного люмінофора, причому аміни є найбільш ефективними для генерування ЕХЛ [6].

Для ефективності сореагент повинен відповідати таким критеріям [2]:

1. висока розчинність у розчиннику, оскільки інтенсивність ЕХЛ корелює з концентрацією сореагента;
2. достатня стабільність реактивних проміжних продуктів протягом експерименту;
3. здатність до швидкої електрохімічної активації (окислення або відновлення) біля електрода та наступної реакції;
4. висока швидкість реакції між проміжними продуктами та радикальними іонами люмінофора;
5. слабкий або відсутній гасильний ефект щодо люмінесценції;
6. відсутність власного світловипромінювання.

Таким чином, сореагентний механізм забезпечує стабільну генерацію збуджених станів люмінофорів у системах з обмеженим потенціальним вікном або нестабільними радикалами.

Таблиця 1.1. Типові сореагенти та системи для їх ЕХЛ–аналізу.

Тип реакції	Люмінофор	Сореагент	Основна проміжна речовина сореагента	E^0 проміжного продукту (В, відносно НВЕ)	Посилання
Окислювально–відновлювальна	Ru(bpy)_3^{2+}	Оксалат ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	$\text{CO}_2^{\bullet-}$	$\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\bullet-}$ –1,9 В [21]	[22], [23]
	Ru(bpy)_3^{2+}	піруват/ Се(III)	$\text{CH}_3\text{CO}^{\bullet}$		[22]
	Ru(bpy)_3^{2+}	три–N–пропіламін (ТПА)	$\text{ТПА}^{\bullet+}$, $\text{ТПА}^{\bullet}$	$\text{ТПА}^{\bullet+} / \text{ТПА} +1,1 \text{ В}$ [23] $\text{P}_1 / \text{ТПА}^{\bullet}$ –1,5 В [24]	[19]
	Ru(bpy)_3^{2+}	гідразин (N_2H_4)	N_2H_2 , $\text{N}_2\text{H}_3^{\bullet}$	$\text{N}_2\text{H}_2 / \text{N}_2$ < –2,3 В	[25]
Відновлювально–окислювальна	Ru(bpy)_3^{2+}	Персульфат ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	$\text{SO}_4^{\bullet-} / \text{SO}_4^{2-} \geq +2,9 \text{ В}$ [26]	[27]
	Ароматичні вуглеводні	Перекис бензолу	$\text{PhCO}_2^{\bullet}$	$\text{PhCO}_2^{\bullet} / \text{PhCO}_2^- +1,7 \text{ В}$ [28]	[29]
	Ru(bpy)_3^{2+}	Перекис водню	$\text{OH}^{\bullet}$	$\text{OH}^{\bullet} / \text{OH}^-$ 1,77–1,91 В [30]	[31]

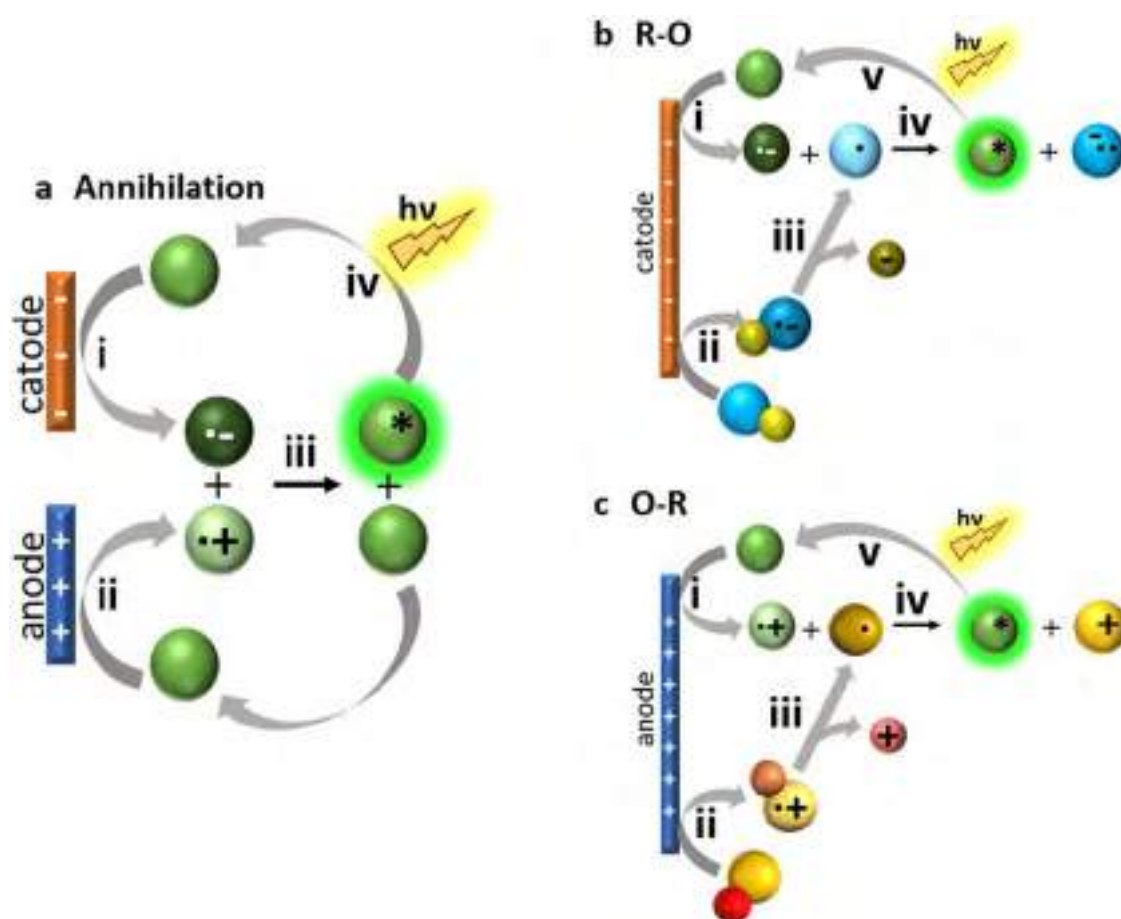


Рисунок 1.2. Механізми ЕХЛ. а Анігіляція: спочатку відбувається відновлення (i) та окиснення (ii) люмінофора; потім реакція анігіляції між окисленими та відновленими радикалами люмінофора (iii) утворює електронно збуджену форму люмінофора, яка релаксує до основного стану при випромінюванні світла (iv). б Відновлювально-окислювальний шлях (R–O): відбувається відновлення як люмінофора (i), так і сореагенту (ii); потім, після подальшої реакції (зазвичай розриву зв'язку), відновлена форма сореагенту утворює сильний окислювальний радикал (iii), який екзергонічно реагує з відновленим люмінофором (iv), утворюючи збуджений стан, який, у свою чергу, релаксує до основного стану при випромінюванні світла (v). с Окислювально-відновний шлях (O–R): відбувається окиснення як люмінофора (i), так і сореагенту (ii); потім сореагент розкладається, утворюючи сильний відновний радикал (iii), який згодом відновлює люмінофор (iv), утворюючи збуджений електронний стан, який релаксує до основного стану при випромінюванні світла (v). Зображення взято з роботи [13].

1.4. ЕХЛ як аналітична методика

ЕХЛ є підвидом хемілюмінесценції (ХЛ) з рядом переваг, серед яких електрохімічний контроль реакції, що дозволяє точно регулювати час і простір випромінювання [32]. Це дає змогу ініціювати світіння після завершення імунних чи ферментативних реакцій, зменшити фонові впливи і обмежити зону випромінювання до області максимального чутливості детектора [33], [34]. Поєднання ЕХЛ з магнітними сферами дозволяє ефективно розрізняти пов'язані і непов'язані мітки без поділу, а можливість виконувати кілька аналітичних реакцій одночасно або послідовно, зокрема на масивах електродів із детектором, чутливим до позиції, розширює аналітичні можливості методу [9]. Селективність ЕХЛ вища за ХЛ, оскільки збудження реагентів залежить від напруги, а не від фотонного опромінення. Крім того, на відміну від незворотних ХЛ-процесів, у ЕХЛ люмінофор може бути багаторазово збуджуваним. На відміну від флуоресценції (ФЛ), ЕХЛ не потребує зовнішнього джерела світла, що усуває вплив розсіювання й люмінесцентних домішок. [6] Хімічна специфічність реакції з сореагентом також знижує ймовірність побічних ефектів, таких як самогасіння. [9]

Аналіз сучасних наукових джерел підтверджує високий аналітичний потенціал методу ЕХЛ. Завдяки електрохімічній природі реакцій, метод демонструє значну **селективність**. Зокрема, у [35] було досліджено серцевий тропонін І (сТnI) з використанням ЕХЛ-сенсора, здатного розрізняти комплементарні та некомплементарні t-ssDNA. Межа визначення сягала $1,0 \cdot 10^{-15}$ моль/л (фемто). У роботі [36] наведено приклад вибіркового визначення іонів Pb^{2+} за допомогою сенсора на основі $NH_2-SiO_2/Ru(bpy)_3^{2+}-UiO66$. Навіть за присутності надлишку потенційних інтерференцій у таких співвідношеннях: Cu^{2+} і Ni^{2+} – у 20-кратному надлишку; Cr^{3+} , Ba^{2+} , Ag^+ і Mn^{2+} – 50-кратному; Co^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} – 100-кратному; Ca^{2+} і Mg^{2+} – 500-кратному; Na^+ і K^+ – 2500-кратному, похибка не перевищувала 5 %.

Висока **чутливість** ЕХЛ також підтверджена низкою досліджень. Так, у [37] застосовано полістирольні наночастинки з ЕХЛ-маркерами та антитілами для

виявлення вірусу Зіка у плазмі та сечі людини; межа виявлення склала 1 PFU у 100 мкл зразка. У [38] проведено аналіз інсуліну в межах $0,05 \cdot 10^{-12} \div 100 \cdot 10^{-9}$ г/мл ($\text{LOD} = 17 \cdot 10^{-15}$ г/мл), з градуйованою залежністю $I = 1007,97 \cdot \lg c + 5932,34$ (де c – концентрація в нг/мл). Подібно, у [39] вивчено простатоспецифічний антиген у діапазоні $0,03 \cdot 10^{-12} \div 30 \cdot 10^{-9}$ г/мл ($\text{LOD} = 0,01 \cdot 10^{-12}$ г/мл; у матрицях – $0,021 \cdot 10^{-12}$ г/мл), із градуйованою залежністю $I = 922,43 \cdot \lg c + 5417,2$.

У роботі [40] наведено приклади досягнення **межі визначення** до 10^{-13} моль/л при збереженні широкого лінійного діапазону (6–7 порядків). У [41] продемонстровано подібні значення. Робота [42] описує використання полімерних точок (PDot) полі(9,9'-діоктилфлуорену) для виявлення мікроРНК–155, де LOD досягала $12,2 \cdot 10^{-18}$ моль/л. У [43] представлено сенсор на основі хітозану/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /силіцію/ Fe_3O_4 ($\text{CRuSi-Fe}_3\text{O}_4$) для визначення конканаваліну А (Con A), рослинного білка з *Canavalia ensiformis*, з $\text{LOD} = 0,18 \cdot 10^{-12}$ г/мл. У [44] межа визначення соєвого аглютиніну на сенсорі $\text{Gal-ABEI-AuPt}@C_{60}$ становила 0,33 нг/мл. Дослідження [45] охоплює визначення ліпоарабіноманнану (LAM) та ESAT–6 у сечі та сироватці крові хворих на туберкульоз із рівнем вмісту в межах піко-г/мл. Таким чином, ЕХЛ демонструє виняткову чутливість і селективність, зокрема в роботах, що охоплюють складні біологічні матриці.

ЕХЛ забезпечує генерацію активних видів *in situ*, подібно до кулонометричного титрування, де реагенти утворюються під час електролізу і одразу беруть участь у люмінесцентних реакціях. Стандартне обладнання для такого аналізу включає потенціостат, електродно-спектрофотометричну комірку, детектор і реєстратор випромінювання [46]. Крім того, метод передбачає реєстрацію вольтамперограм, що надає цінну інформацію про електрохімічні перетворення системи. Наприклад, потенціал напівхвилі використовується для оцінки якісного складу, а величина дифузного струму дозволяє визначити концентрацію речовин. [47] Поєднання електрохімії з люмінесценцією дає змогу не лише досягати високої точності, а й глибше аналізувати фізико-хімічні процеси.

1.5. Сфери застосування ЕХЛ методу

Завдяки цим властивостям метод набув широкого застосування в аналітичних технологіях [1], зокрема в біосенсориці [6] та діагностиці [48]. Основні обмеження пов'язані з впливом сореагентів, що знижують точність аналізу в біологічних матрицях [49], а також зі стабільністю люмінофорів і впливом зовнішніх факторів (рН, температури) [50]. Це ускладнює стандартизацію та вимагає суворого контролю умов. [51]

З кінця 1980-х років ЕХЛ почали застосовувати для детекції органічних сполук і металів [6], [52], [53], а згодом – для біомолекул у складних матрицях [48]. Маркування антитіл і нуклеїнових кислот комплексами на основі $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ дозволило створити ефективні системи для імуноаналізу та ДНК-детекції [33], що сприяло їх комерціалізації в клінічній діагностиці, фармацевтиці та харчовому аналізі [9]. Останніми десятиліттями розвиваються портативні ЕХЛ-сенсори та мініатюрні прилади [54], [55]. Створено сенсори для детекції іонів металів, органічних забруднювачів, біомаркерів, патогенів і газів. [56] Сучасні дослідження спрямовані на інтеграцію ЕХЛ із мікрофлюїдними системами та друкованою електронікою для створення пристроїв «лабораторія на чипі». Використовуються різні формати сенсорів: триелектродні системи, плівкові електроди (зокрема трафаретного друку [55]), мікро- й наноструктуровані електроди. Удосконалення компонентів дозволяє розширювати сферу застосування методу.

Біосенсори на основі ЕХЛ забезпечують виявлення аналітів в ультранизьких концентраціях. [52] Найчастіше метод використовують в електрохемілюмінесцентному імуноаналізі (ЕХЛІА) для високочутливого та селективного визначення біомолекул [4]. В клінічній діагностиці ЕХЛІА застосовується для аналізу гормонів (ТТГ, Т3, Т4, прогестерон, тестостерон), онкомаркерів (PSA, CEA, CA 19-9) та інфекційних маркерів (анти-ВІЛ, вірусні антигени/антитіла) [33]. У молекулярній діагностиці метод використовується для виявлення нуклеїнових кислот [6], [33].

Розвиток ЕХЛ-мікроскопії (ЕХЛМ) розширив можливості одноклітинного аналізу [1], а портативні біосенсиори на основі ЕХЛ застосовуються для виявлення серцевих маркерів та в генотипуванні. [48] Метод також використовується в екологічному моніторингу для виявлення забруднювачів [1], у фармацевтичних дослідженнях для контролю якості та скринінгу [57], а також у матеріалознавстві для дослідження наноматеріалів [58]. Перспективним напрямом є агрегаційно-індукована ЕХЛ для створення високочутливих сенсорів [13].

1.6. Люмінофори в ЕХЛ

У науковій літературі наявна значна кількість досліджень, присвячених випромінювальним властивостям люмінофорів під час електролізу [51], [59]. Частина з них має оглядовий характер, систематизуючи різні класи люмінофорів і їх похідні, зокрема з аналізом впливу структурних заступників на ефективність ЕХЛ-процесів.

Основні напрями досліджень у галузі ЕХЛ-активних люмінофорів можна умовно поділити за цільовими установками [60]:

- а) ідентифікація нових люмінофорів з підвищеними квантовими виходами та зсувами довжини хвилі люмінесценції, що важливо для узгодження з характеристиками детекторів, а також для використання в біологічних середовищах із високим рівнем світлорозсіювання, яке залежить від розміру дисперсних частинок та довжини хвилі випромінювання;
- б) хімічна модифікація відомих люмінофорів з метою регулювання їх фізико-хімічних параметрів, зокрема дослідження впливу функціональних замісників, а також адаптація таких систем для маркування біомолекул.

З огляду на хімічну природу, люмінофори, що використовуються в ЕХЛ, класифікуються на три основні групи [61]:

1. неорганічні металоорганічні комплекси;
2. органічні поліциклічні ароматичні вуглеводні;
3. напівпровідникові наночастинки. [62]

1.6.1 Неорганічні люмінофори

Комплекси, що містять Ag, Al, Au, Cd, Cr, Cu, Eu, Hg, Ir, Mo, W, Os, Pd, Pt, Re, Ru, Si, Tb і Tl, здатні до ЕХЛ. [61] Найбільш вивченим є $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ завдяки високій стабільності та водорозчинності. Цей комплекс ефективно детектує широкий спектр аналітів, зокрема оксалат [23], алкіламін, амінокислоти, аскорбінову кислоту та фармацевтичні препарати [61]. В комерційних системах його використовують із ТПА для ЕХЛ-імуноаналізів і ДНК-діагностики з чутливістю до субпікомолярного рівня та динамічним діапазоном у шість порядків [63]. Системи $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ у воді та анігіляційні механізми в ацетонітрилі під ультразвуком забезпечують стабільні сигнали з мінімальним забрудненням електродів [64].

Селективність $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ можна покращити модифікацією лігандів, зокрема введенням краун-етерів, що дозволяє виявляти іони металів та аніони з підсиленням сигналу до 20 разів [65]. ЕХЛ також зростає при іммобілізації комплексу в гелях, сол-гель матрицях і плівках Nafion–силікагель [64]. Комплекс $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ функціонує як «світловий перемикач», посилюючи сигнал в 1000 разів при інтеркаляції в ДНК (dppz – дипірідо[3,2-а:2',3'-с]феназин) [66]. Інші рутенієві комплекси з функціональними лігандами, як-от $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CE-bpy})]^{2+}$ (краун-етер 15-краун-5) і $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{AZAbpy})]^{2+}$ (18-краун-6), також демонструють сильну ЕХЛ: перший чутливий до Na^+ , другий – до Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ і K^+ у водних і змішаних розчинах [61]. Надмолекулярні структури, сформовані змішуванням H_2PtCl_6 із $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, мають підвищену ЕХЛ завдяки електростатичним взаємодіям [67]. Перспективним є також комплекс $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ (bpz – 2,2'-біпіразин), що виявляє ЕХЛ в ацетонітрилі при переходах до +3 і +1 ступенів окиснення [64]. Для підвищення чутливості вивчали мультиметалеві комплекси, зокрема триядерний $[\text{((phen)}_2\text{-Ru(dpp))}_2\text{RhCl}_2]^{5+}$ [68] і біметалічний $[(\text{bpy})_2\text{Ru}]_2(\text{bphb})^{4+}$, який перевершував $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ у 2–3 рази [69]. Дендримери $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ розроблені для біомічення з мінімальним впливом на біореактивність

[64]. Серія біметалічних комплексів $[(bpy)_2Ru(bpy)(CH_2)_n(bpy)Ru(bpy)_2]^{4+}$ ($n = 3, 5, 8$) показала зростання EXЛ із довжиною ланцюга [68].

Іридіві(III) комплекси, ефективніші за $Ru(bpy)_3^{2+}$, мають обмежену розчинність у воді та чутливі до кисню. Наприклад, $Ir(ppy)_3$ світиться в бензонітрилі, але слабо – в ацетонітрилі. $F(Ir)pic$ та $(btp)_2Ir(асас)$ демонструють посилену EXЛ з ПАР [70], а $Ir(pq)_2асас$ стабілізується інкапсуляцією в наночастинках SiO_2-PEG [64]. Іонні комплекси $[Ir(ppy)_2(bpy)]Cl_2$, $[Ir(ppy)_2(phen)]Cl_2$ і $[Ir(ppy)_2(BPS)]Na$ є водорозчинними й перспективними для біосенсорики [71]. EXЛ $Ir(ppy)_3$ досліджували в осередках ІТО/скло і в розчині ацетонітрил/діоксан з $TBAPF_6$. Алюміній(III) виявляли за допомогою EXЛ комплексу $Al(HQS)_3$ у буфері з ТПА. Системи $Cu(II)$, зокрема $[Cu(dmp)_2]^+$, утворені *in situ* шляхом відновлення Cu^{2+} гідроксиламіном, також показують EXЛ. Комплекси осмію, зокрема $Os(phen)_3^{2+}$, першими виявили EXЛ із $S_2O_8^{2-}$, а $Os(phen)_2(dppene)^{2+}$ демонструє інтенсивне свічення у водних та змішаних середовищах з ТПА [64].

Окремо варто зауважити дихлоротрис(1,10-фенантролін)рутений(II) хлорид як сореагент. Зокрема, розроблено EXЛ-біосенсор для виявлення *microRNA-141*, де $MB = 0,17$ фМ [72]. Розроблено чутливий EXЛ-сенсор для детекції активності ДНК-метилтрансферази на основі комплексів $Ru(phen)_3^{2+}/дсДНК$ (*dsDNA*), з межею виявлення $7,6$ mU/mL і можливістю диференціації *Dam* MTase серед інших ферментів. [73] Створено гомогенний EXЛ-сенсор для визначення *miRNA-21* із межею виявлення $0,14$ фМ для аналізу зразків сечі пацієнтів із гострим ураженням нирок. [74] Запропоновано високочутливий EXЛ-сенсор для визначення *BNP* завдяки інкорпорації $Ru(phen)_3^{2+}$, межа виявлення – $3,2$ фг/мл. [75] Розроблено EXЛ-сенсор для виявлення *SARS-CoV-2* на основі каскадної ампліфікації, забезпечуючи чутливе виявлення ($0,59$ фМ) навіть у сироватці. [76] Модифіковані електроди з $Ru(phen)_3^{2+}$ у матриці *Nafion-TMS* значно підвищують ефективність детекції адреналіну, демонструючи лінійний зв'язок між сигналом та концентрацією AD, а також рН-залежність. [77] Розроблено біосенсор для *NDMA* з потрійною ампліфікацією, де $MB = 5,33$ пг/мл. [78] Створено поновлюваний

безмітковий сенсор для Pb^{2+} на основі $Fe_3O_4@Au$ -дсДНК з інкорпорованим $Ru(phen)_3^{2+}$, що вивільняється при формуванні G-квадруплексу й забезпечує високу чутливість (МВ – 1,2 пМ), можливу до реверсії за допомогою ЕДТА. [79]

1.6.2 Органічні люмінофори

Перші систематичні дослідження ЕХЛ були зосереджені на органічних сполуках, зокрема поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), рубрен та 9,10-дифенілантрацен (ДФА), які мають високі квантові виходи та стабільність радикал-іонів. Далі дослідження розширилися на люмінол, акридинійні естери, полімери та силоли. [61]

Серед акридинійних естерів люцигенін (N,N'-диметил-9,9-бісакридиній) здатний до ЕХЛ у присутності H_2O_2 та застосовуваний для детекції рибофлавіну, хоріонічного гонадотропіну людини і геміну. Фторовмісні ПАВ демонструють підвищену ЕХЛ-ефективність завдяки стабілізації радикалів і стеричному захисту хромофору. У похідних пірену інтенсивність ЕХЛ зростає зі збільшенням кількості периферійних донорів N,N-диметиланілінового типу.

Розроблено ЕХЛ-лазери [80]: активність виявлена у борвмісних барвниках [81], тіаміні (вітамін В1) у присутності рутенійвмісних комплексів [82], а також при підсиленні родаміном В [83]. ЕХЛ реалізується в двохромофорних системах, зокрема 2,2'-біс(10-фенілантрацен-9-іл)-9,9'-спіробіфлуорені та його аналогах з карбазольними фрагментами [84]. Перилендіміди серед непохідних ПАВ здатні змінювати колір випромінювання залежно від енергетичного зазору (ЕХЛ-мітки із різною довжиною хвилі) [51]. У силол-тіофенових системах стабільність радикал-катионів підвищується завдяки регуляції електрохімічних потенціалів [63]. Описано ЕХЛ індолу й триптофану в присутності H_2O_2 з межею виявлення $1,0 \times 10^{-7}$ М [85]. Полімерні системи також виявляють ЕХЛ-активність: оброблені поліамідоаміни (РАМАМ) люмінесцюють у воді, а поліфенілвінілові похідні випромінюють ексимери. Плівки полі(9,9-діоктилфлуорен-ко-бензотіадіазолу) утворюють солітоноподібні хвилі ЕХЛ під час електроокиснення за участі наночастинок

золота (AuNP) або дефектів, і цей ефект зумовлений бічним поширенням, аніонною провідністю та набуханням полімеру, що важливо для електролюмінесцентних і електрохромних пристроїв [63]. Пептидні флуорофори зі структурою шпильки демонструють мономерну, ексіплексну та ексімерну ЕХЛ [86]. Люмінол залишається одним із найуживаніших ЕХЛ-реагентів, зокрема в лужному середовищі з H_2O_2 , для детекції пероксиду водню в біосенсорах. Модифікація електродів AuNP забезпечує високу інтенсивність сигналу навіть при нейтральному рН [87], причому ефективність залежить від розміру наночастинок і підкладки [86].

ДФА є ключовим органічним люмінофором для ЕХЛ-аналізу, що активно модифікується з метою покращення його властивостей. Зокрема, отримання наноструктур ДФА та рубрену шляхом вприскування їхніх розчинів у водно-ацетонітрильне середовище дозволяє формувати наностержні (ДФА) та сферичні частинки (рубрен) [84]. Сульфонування підвищує водорозчинність і чутливість до вірусів Зіку та Денга (1–10 PFU). [37], [88] На основі ДФА розроблено методи виявлення афлатоксину В1 – канцероген штаму *aspergillus parasiticus*, та мікроРНК-141, маркера раку простати [84]. Модифікація скловугільного електрода плівкою ДФА/полівінілбутиральною забезпечує детекцію тетрафенілборату [89], відкриваючи перспективи створення компактних сенсорів. Стабільність люмінесценції ДФА дозволяє дослідження механізмів ЕХЛ, зокрема впливу полярності середовища та стабільності іон-радикалів [90]. Для збереження активності у воді застосовують інкапсуляцію в полістирольні наночастки або інтеграцію в гібридну систему з електродом ДНК/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, що забезпечує блакитне випромінювання за низької напруги завдяки триплет-триплетній енергетичній передачі та анігіляції. ДФА характеризується високою квантовою ефективністю, фотостабільністю та здатністю до прямого формування синглетного збудженого стану. Допування дозволяє спектральну адаптацію для мультиспектральних ЕХЛ-пристроїв [91].

Рубрен (5,6,11,12-тетрафенілтетрацен) має квантовий вихід близький до 100 %, високу рухливість носіїв заряду та редокс-активність [92], що забезпечує

ефективну ЕХЛ у водних і неводних середовищах [90]. Через низьку водорозчинність застосовують наноструктуровані форми (мікрострижні, мікродроти, гексагональні пластини) [93], які демонструють високу чутливість до біомолекул. Наприклад, межі визначення креатиніну становлять $3,0 \times 10^{-14}$ М (мікродоти) та $1,0 \times 10^{-13}$ М (гексагональні пластини). Для виявлення мікроРНК створено трикомпонентні системи на основі рубрену, платини та кисню з атомоларною чутливістю [94]. Система Pt HNSs/Rub NLs без сореагента забезпечує детекцію СЕА з межею 0,20 фг/мл, використовуючи М-подібний ДНК-«ходак» [95]. Нанокуби РАНs, функціоналізовані Pd-частинками (Pd-Rub-Ag@Au), у поєднанні з ДНК-наномашиною дозволяють виявлення охратоксину А з межею 4,7 фг/мл. [96]

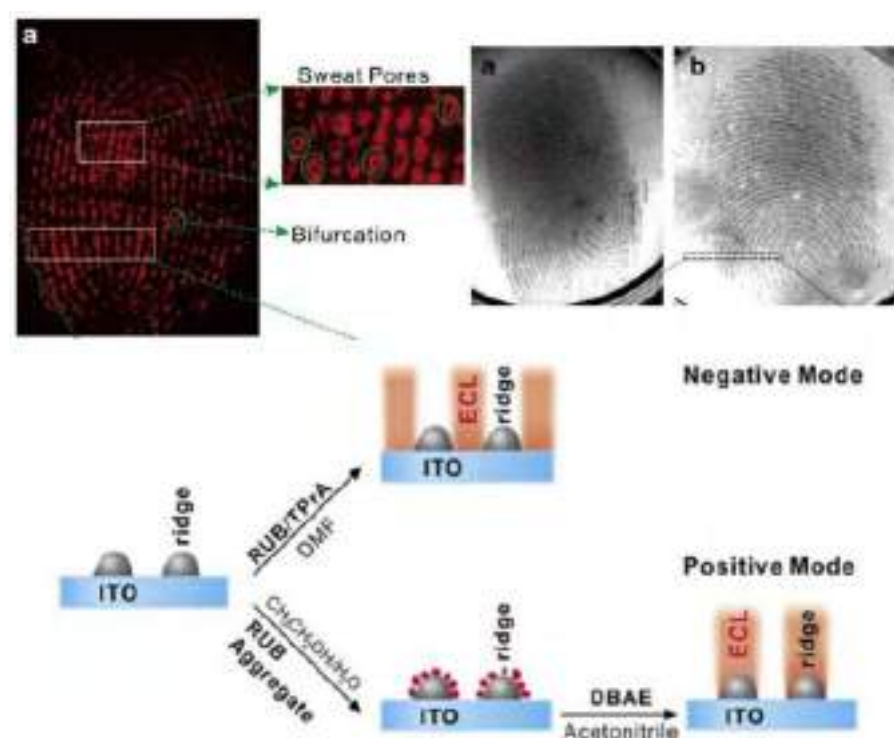


Рисунок 1.3. Рубрен в ЕХЛ-криміналістиці. Позитивна візуалізація відбитку пальцю з агрегованими молекулами рубрену (зліва) та негативна візуалізація з рубреном в розчині (справа). Зображення взято з роботи [97].

Окрім аналітики, рубрен застосовують для ЕХЛ-візуалізації біоструктур, зокрема відбитків пальців у позитивному (агрегація на компонентах шкірного

секрету) та негативному (реакція на чисті ділянки) режимах [97]. Світіння забезпечується при подачі потенціалу в присутності сореагента, наприклад DBAE. Таким чином, ДФА і рубрен є універсальними органічними люмінофорами з високими аналітичними характеристиками, придатними для сенсорних, біомедичних та візуалізаційних застосувань, попри обмеження щодо розчинності та вартості.

Висновок до Розділу 1

1. Узагальнено сучасні теоретичні основи ЕХЛ, розглянуто її відмінності від хемілюмінесценції та фотолюмінесценції. Встановлено, що ключовими перевагами методу є відсутність необхідності у зовнішньому джерелі світла, можливість просторово-часового контролю процесів та зниження рівня фонових завад.

2. Систематизовано класифікацію ЕХЛ-систем за просторовим розташуванням реагентів (гомогенні та гетерогенні) та за механізмами збудження (класичні та некласичні). Показано, що розвиток некласичних концепцій (агрегаційно-індукована ЕХЛ, фотоіндукована ЕХЛ, безсореагентні системи, біполярна електрохімія) розширює функціональні можливості методу.

3. Досліджено механізми ЕХЛ – анігіляційний та сореагентний, а також їх похідні маршрути (S-, T-, ST-шляхи, утворення ексимерів та ексиплексів). Встановлено, що сореагентний механізм є домінуючим у практичних застосуваннях завдяки можливості його реалізації у водних середовищах і зниженій чутливості до кисню.

4. Обґрунтовано аналітичний потенціал ЕХЛ як методу, що характеризується високою чутливістю, селективністю та широким діапазоном лінійності. Показано приклади визначення біомаркерів, іонів металів та низки біологічно значущих сполук з межами виявлення на рівні фемтомолярних і навіть аттомолярних концентрацій.

5. Визначено основні сфери застосування ЕХЛ – від клінічної діагностики та молекулярної біології до екологічного моніторингу та матеріалознавства.

Окреслено тенденції розвитку портативних ЕХЛ-сенсорів, мікрофлюїдних систем та технологій «лабораторія на чипі».

6. Систематизовано відомості про люмінофори, що використовуються в ЕХЛ, зокрема неорганічні комплекси (передусім на основі Ru(II) та Ir(III)) та органічні поліциклічні сполуки (ДФА, рубрен, люмінол та ін.). Встановлено, що їх структурна модифікація, наноструктурування та інкапсуляція забезпечують розширення діапазону випромінювання, підвищення стабільності та чутливості систем.

7. Узагальнено, що ЕХЛ є універсальним методом, здатним поєднувати електрохімічний контроль з люмінесцентною детекцією, що створює наукове підґрунтя для подальших досліджень і практичного впровадження сенсорних технологій нового покоління.

РОЗДІЛ 2. ПЛІВКИ, СФОРМОВАНІ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ, В ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

2.1. Теоретичні основи методу Ленгмюра–Блоджетт

Технологія нанесення плівок методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) є складним методом виготовлення високовпорядкованих ультратонких плівок, структура яких контролюється на молекулярному рівні. Ця техніка полягає в контрольованому перенесенні моношару молекул, що називається плівкою Ленгмюра, з поверхні рідинного розділу (повітря/вода) на тверду підкладку. [98] Процес дозволяє досягти високого рівня точності в розташуванні молекул, що зумовлено маніпулюванням поверхневим натягом на межі повітря-вода.

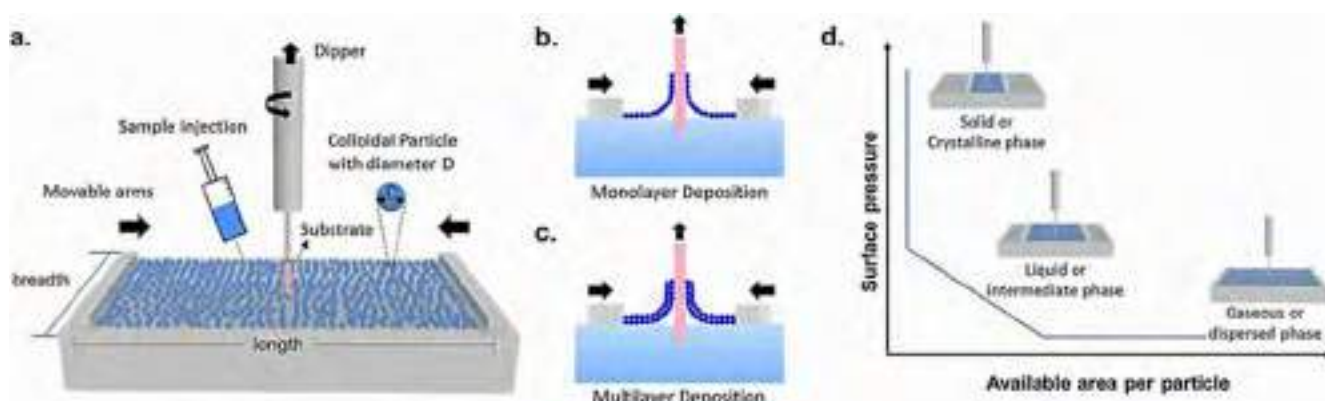


Рисунок 2.1. Метод Ленгмюра-Блоджетт. (а) Схематичне приготування плівки ЛБ на межі рідина/повітря. Осадження колоїдних частинок на підкладці з утворенням (b) моношарової або (c) багатошарової плівки ЛБ. (d) Ілюстрація типової ізотерми ЛБ під час стиснення. Зображення взято з роботи [99]

Перші згадки про плаваючі плівки на воді походять з Вавилонії періоду Хаммурапі (18 ст. до н.е.), де вони використовувалися у ворожінні, що згодом стало основою грецької леканомантії. У Японії мистецтво сумінагаші, яке виникло понад 2000 років тому, стало першим технічним застосуванням поверхневих плівок для створення декоративних зображень [100]. З XVIII століття фізичні властивості

плівок досліджували Б. Франклін, Л. Релей та А. Поккелс. Остання встановила, що стискання нафтового моношару значно знижує поверхневий натяг, що свідчить про щільне пакування молекул. [100], [101] У 1917 році Ірвінг Ленгмюр довів мономолекулярну природу таких плівок і розширив дослідження на інші хімічно чисті речовини. Його фундаментальні праці з хімії поверхні та поведінки моношарів принесли йому Нобелівську премію з хімії (1932). У 1919 р. він розробив ванну для точного контролю моношарів на межі повітря/вода [101]. На основі цих напрацювань К. Блоджетт у 1935 р. удосконалила метод, продемонструвавши можливість нанесення ультратонких плівок на тверді підкладки. [98], [101] Згодом дослідники, зокрема Кун, оцінили потенціал технології для створення функціональних молекулярних архітектур [101]. Значущість методу ЛБ підтверджується регулярним проведенням з 1983 р. Міжнародної конференції з упорядкованих молекулярних плівок (ICOMF), що слугує платформою для наукового обміну та співпраці [102].

Технологія ЛБ забезпечує нанометричний контроль товщини плівок, що недосяжно для більшості методів осадження. Її плівки вирізняються високою однорідністю та молекулярним порядком, критично важливим для точного розташування молекул. Метод сумісний із різними матеріалами – ліпідами, полімерними системами, наночастинками, біомолекулами – і дозволяє створювати функціональні плівки з анізотропною пластинчастою структурою. ЛБ-технологія дає змогу формувати мономолекулярні шари з мінімальними дефектами, що підвищує ефективність пристроїв. Вона підтримує принцип збирання знизу вгору, забезпечуючи точний контроль композиції багат шарових структур. Завдяки точному керуванню структурою й товщиною, метод знайшов застосування в електроніці, сенсоріці [103], біоміметичних мембранах [104], оптиці [103], а також в електрохімії. Його розвиток – від поверхневої хімії до наноструктур – демонструє міждисциплінарність підходу та високий потенціал у сучасному матеріалознавстві.

2.1.1. Явище формування плівок Ленгмюра

Основою технології ЛБ є мономолекулярна плівка Ленгмюра, сформована з амфифільних молекул на межі повітря–вода. [105] Їхня структура – гідрофільна головка та гідрофобний хвіст – сприяє самозбірці: головки занурюються у воду, хвости спрямовані в повітря. [106] Гідрофільна частина взаємодіє з водою через водневі та дипольні зв'язки, а гідрофобна – уникає води, взаємодіючи з повітряною фазою. [101], [105] Плівка формується шляхом нанесення розчину амфифілу в леткому неполярному розчиннику (хлороформ, гексан, бензол) на поверхню води у ванні Ленгмюра. [107] Після випаровування розчинника молекули утворюють моношар, щільність якого регулюється рухомими бар'єрами. [108], [109]

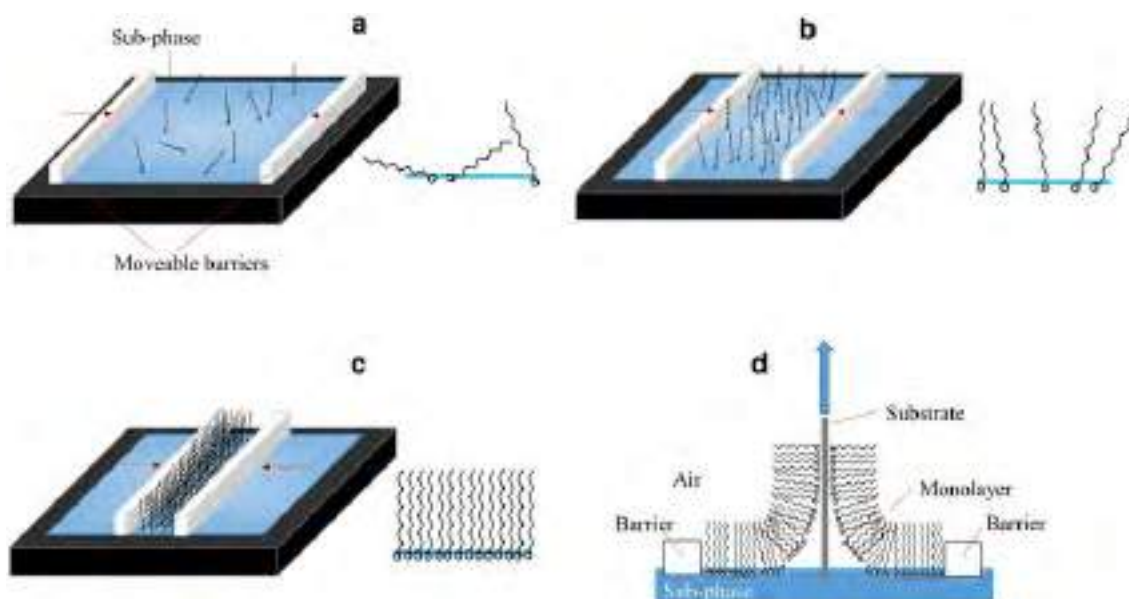


Рисунок 2.2. Формування ЛБ-плівок. (а) Розподіл амфифілу на водній підфазі як двовимірного газу; (б) стиснення бар'єрами, що ініціює рідку фазу з міжмолекулярними взаємодіями; (с) ущільнення до впорядкованої «рідко стиснутої» фази; (д) перенесення моношара на тверду підкладку вертикальним зануренням. Зображення взято з роботи [110].

На стабільність плівки впливають кілька чинників. [108] Стабільність плівки залежить від довжини гідрофобного хвоста (~12 атомів вуглецю), що узгоджується

з правилом Дюкло-Траубе: довші радикали підвищують поверхневу активність (більшою є константа Генрі, яка для ПАР пропорційна поверхневій активності). [111] Короткі ланцюги можуть спричинити розчинення ПАР або утворення міцел. [106] Важливими є також розмір і хімічна природа головки, тип розчинника, його леткість, [112], концентрація амфіфілу [109] та температура водної підфази [113]. Самозбірка амфіфільних молекул зумовлена прагненням мінімізувати міжфазну енергію, що веде до утворення впорядкованої двовимірної структури – ключового етапу технології Ленгмюра–Блоджетт.

Розташування молекул у плівці Ленгмюра на межі повітря–вода є контрольованим процесом. [112] Зміна площі за допомогою бар'єрів дозволяє регулювати щільність моношару. За великої площі амфіфіли поведуться як двовимірний газ із мінімальними взаємодіями. [109] При стисненні зростає впорядкованість: головки занурюються у воду, хвости орієнтуються в повітря. [114] Плівка проходить фазові переходи: газову (G), рідку (розширений стан LE чи конденсований LC) та тверду (S), які ідентифікують за ізотермами поверхневого тиску-площі (π -A) [109]. У LE тиск зростає поступово, у LC – стрімко, через щільне пакування молекул. [115] Подальше ущільнення веде до твердої фази, а перевищення тиску колапсу – до втрати стабільності, десорбції або багатошаровості. [109] Фазова поведінка залежить від хімічної структури амфіфілу: довші ланцюги сприяють конденсації при нижчих π ., [105] Температура водної підфази впливає на впорядкованість: при її підвищенні вона зменшується. Склад субфази (рН, іонна сила) та швидкість стиснення також модифікують організацію моношару. [109]

Стабільність визначається балансом гідрофобних, гідрофільних та електростатичних взаємодій. Агрегація хвостів зумовлена гідрофобним ефектом [112], головки стабілізуються водневими, дипольними та іон-дипольними зв'язками [109]. Електростатичне відштовхування між зарядженими групами обмежує щільність упаковки. [116] Ван-дер-ваальсові сили між ланцюгами додатково стабілізують конденсовані фази. [109] Поведінка моношару описується термодинамічно: поверхневий тиск π – це зниження натягу через адсорбцію.

Залежності π -А-Т описуються рівняннями стану: при низькій густині – як ідеальний газ ($\pi A = kT$) [117], у складніших моделях враховуються взаємодії. Фазові переходи відповідають мінімізації вільної енергії Гіббса, а ізотерми дозволяють оцінити стисливість і критичний тиск [109]

2.1.2. Фізико-хімічні аспекти перенесення плівок

Більшість параметрів для термодинамічних і прикладних розрахунків визначаються з експериментальних π -А ізотерм. Площа на одну молекулу при заданому поверхневому тиску обчислюється як A_{total}/N , де N – кількість молекул, що залежить від маси амфіфілу, об'єму та концентрації розчину, молекулярної маси і сталої Авогадро (N_a). [118] Контроль площі здійснюється рухомими бар'єрами ванни Ленгмюра, положення яких фіксується автоматизовано. Ізотерми π -А отримують шляхом рівномірного стиснення моношару з одночасним вимірюванням поверхневого тиску пластинами Вільгельмі або вагами Ленгмюра. Метод базується на визначенні сили поверхневого натягу, що діє на частково занурену пластину, і перераховується у мН/м або дин/см з урахуванням її геометрії. Пластини виготовляють переважно з платини, хоча можливе використання скла, кварцу, слюди або фільтрувального паперу. На них діють сили тяжіння та поверхневого натягу (вниз) і архімедова сила (вгору). Для прямокутної пластини з параметрами l_p , w_p , t_p , ρ_p , зануреної на глибину h_l у рідину з густиною ρ_l , сумарна сила вниз визначається за рівнянням [119]:

$$F = \rho_p g l_p w_p t_p + 2\gamma (t_p + w_p) \cos \theta - \rho_l g t_l w_l h_l \quad (2.1)$$

Де ρ – густина матеріалу, g – прискорення вільного падіння, l , w , t – відповідно довжина, ширина й товщина пластини, γ – поверхневий натяг. Поверхневий тиск визначають як зміну сили ΔF , що діє на пластину, при переході від чистої поверхні до поверхні з моношаром. За умови повного змочування ($\cos \theta = 1$), π розраховують за формулою [118]:

$$\pi = -\Delta\gamma = -\left[\frac{\Delta F}{2(t_p + w_p)}\right] = -\frac{\Delta F}{2w_p}, w_p \gg t_p \quad (2.2)$$

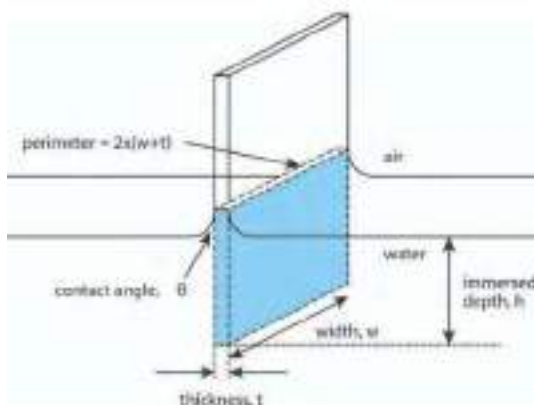


Рисунок 2.3. Схематичне зображення параметрів вагів Вільгельмі.

Плівка Ленгмюра, сформована на межі повітря/вода, переноситься на тверду підкладку методом ЛБ шляхом вертикального занурення або вилучення через моношар під контрольованим тиском. Напрямок переміщення визначається гідрофільно-гідрофобними властивостями підкладки та бажаною орієнтацією молекул. [107] Механізм перенесення зумовлений силами адгезії між моношаром і підкладкою. Для гідрофільних поверхонь переважають водневі та диполь-дипольні взаємодії між полярними групами амфіфільних молекул і функціональними групами підкладки, що забезпечує орієнтацію гідрофільних голівок до її поверхні. У випадку гідрофобних підкладок домінують взаємодії між вуглеводневими хвостами та неполярною поверхнею, що сприяє їх орієнтації до підкладки. [120] При осадженні молекул олеїнової кислоти формується розширений моношар, зумовлений зменшенням когезії між лігандними ланцюгами внаслідок цис-конфігурації гідрофобного фрагмента. [121] Поверхнева енергія підкладки та плівки Ленгмюра є ключовим чинником адгезії. Висока сумісність енергій сприяє ефективному перенесенню, що супроводжується частковою перебудовою молекул моношару для оптимальної взаємодії з підкладкою при збереженні когезійної цілісності. Стабільність моношару забезпечується когезією між амфіфільними молекулами, а оптимальний поверхневий тиск у межах конденсованої фази ізотерми сприяє балансу між когезією та рухливістю, необхідному для успішного перенесення без руйнування плівки. [122], [112]

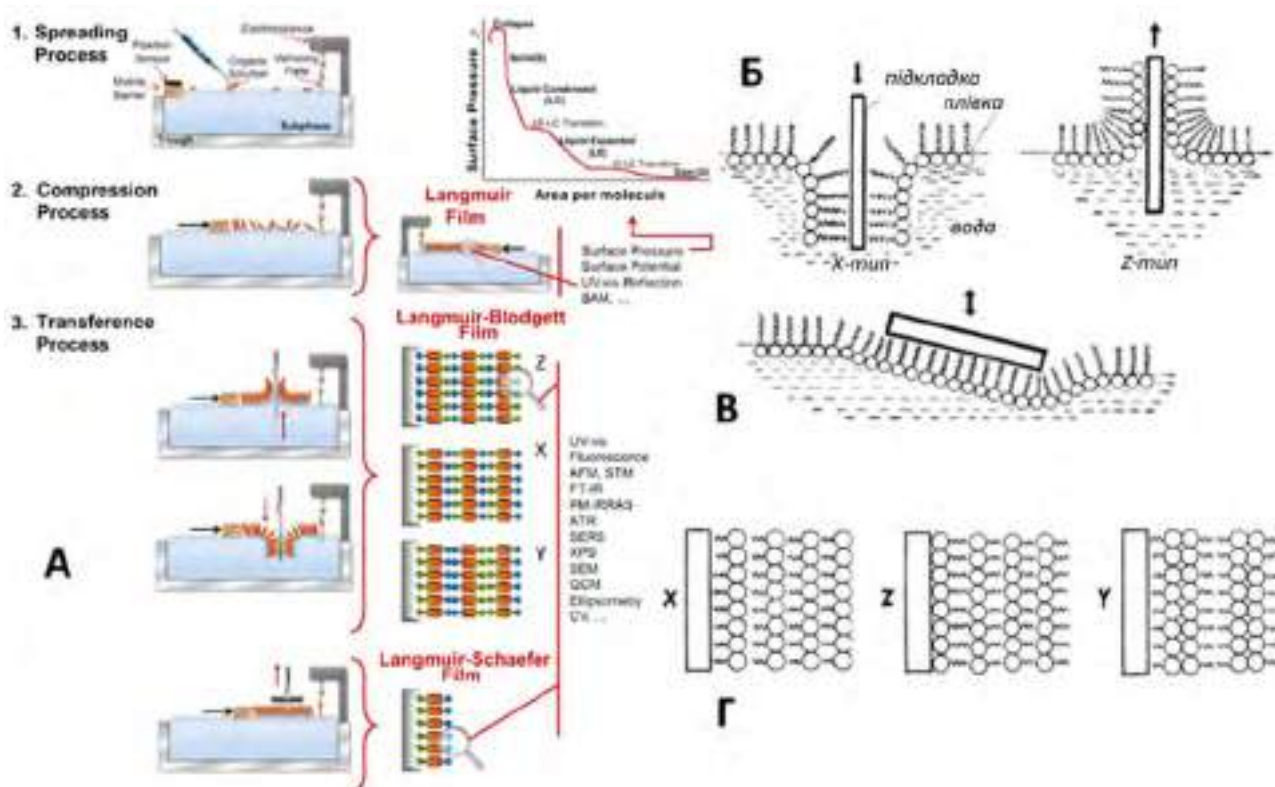


Рисунок 2.4. Процес нанесення плівок ЛБ [123] (А): нанесення речовини на поверхню ванни та відповідна ізотерма (А1), стискання плівки до необхідного тиску та площа на молекулу (А2), процес занурення методом ЛБ та методом Ленгмюра–Шафера (А3). Нанесення плівок різного типу методом ЛБ (Б), методом ЛШ (В), схема орієнтування молекул на поверхні та їх позначення (Г).

Перенесення плівки включає фізичні та хімічні механізми. До фізичних належать вертикальне переміщення підкладки через межу повітря–вода та капілярні сили на лінії контакту. Хімічні взаємодії визначаються структурою амфіфільних молекул, зокрема природою їх головок і хвостів, що зумовлює афінність до субфази та підкладки, а також орієнтацію у плівці. [105], [112] На ефективність впливають швидкість занурення/вилучення субстрату, наявність домішок, стабільність механізму та вібрації апарату. [112], [124] Процес починається зі стабілізації моношару Ленгмюра на межі повітря/вода при поверхневому тиску, характерному для конденсованої фази. Для гідрофільних підкладок (скло, оксид кремнію, слюда) перенесення здійснюється під час піднімання субстрату, що забезпечує взаємодію полярних головок з поверхнею.

[116], [125] Для гідрофобних підкладок (силанізоване скло, НОРГ) субстрат занурюють вертикально, забезпечуючи контакт гідрофобних хвостів з неполярною поверхнею. [124], [125] Осадження ЛБ-плівок здійснюється у ванні з механізмом контрольованого вертикального переміщення. Багат шарові структури формуються шляхом багаторазового перенесення моношару. Орієнтація молекул залежить від напрямку руху підкладки: при зануренні – хвости до води, при вилученні – головки до підкладки. [112], [119], [126]

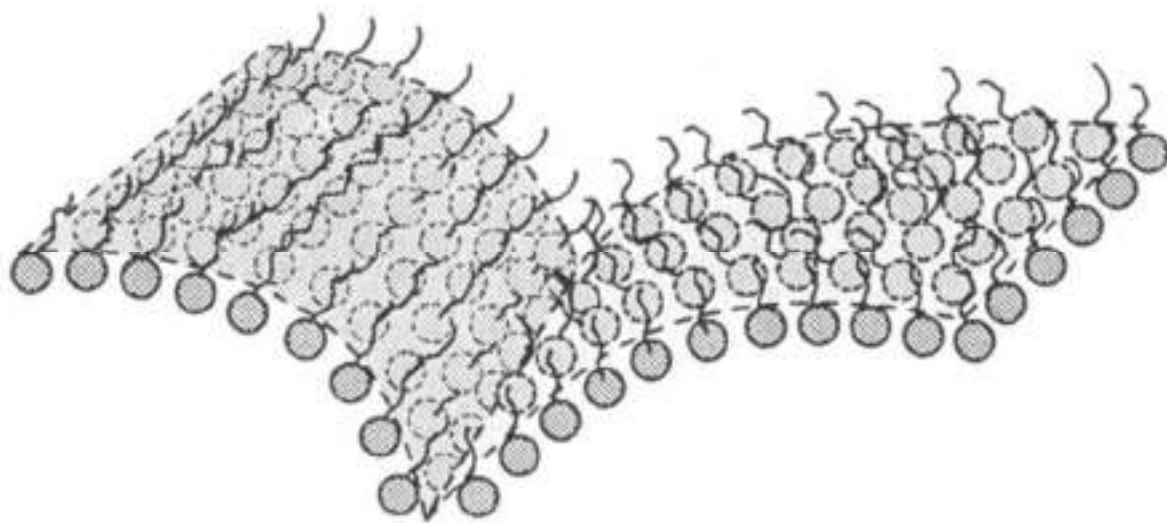


Рисунок 2.5. Схематичне зображення шару Ленгмюра з амфіфілами при утворенні меніску, коли занурюється підкладка. Зображення взято з роботи [118].

Існують три основні типи орієнтації молекул у плівці ЛБ [112], [119], [126]:

Орієнтація X (хвіст-голова-хвіст-голова),

Орієнтація Y (голова-хвіст-голова-хвіст),

Орієнтація Z (хвіст-голова-голова-хвіст).

Орієнтація визначає функціональні властивості плівки. Альтернативний метод – Ленгмюра–Шефера (LS), при якому підкладка горизонтально контактує з моношаром. Метод LS мінімізує сили зсуву, придатний для нестабільних моношарів, але менш ефективний для контролю орієнтації в багат шарових системах. [127]

2.1.3. Застосування плівок, сформованих методом ЛБ. Вплив на ЕХЛ

Плівки ЛБ забезпечують контроль товщини завдяки пошаровому осадженню: кожен моношар додає величину, що відповідає розміру молекули або наночастинки. Повторне нанесення формує багатошарові структури з заданими параметрами. Висока однорідність досягається контрольованим стисненням на межі повітря–вода та перенесенням при стабільному тиску, що забезпечує щільну упаковку. Амфіфільні молекули орієнтуються впорядковано в межах і між шарами, утворюючи пластинчасту структуру з орієнтацією, залежною від умов осадження. Для аналізу впорядкування застосовують рентгенівську дифракцію та АСМ. Плівки демонструють анізотропію фізико-хімічних властивостей, що залежить від напрямку вимірювання. [105] Метод дозволяє отримувати майже бездефектні мономолекулярні шари; щільність упаковки визначає щільність плівки.

Контроль товщини, впорядкованість та анізотропія роблять ЛБ-плівки перспективними для наноструктурованих матеріалів з регульованими функціональними властивостями. Багатошарові архітектури з різною композицією дозволяють налаштовувати оптичні характеристики, зокрема показник заломлення та пропускання. Точне регулювання шарів і розташування молекул забезпечує керування нелінійно-оптичними явищами, зокрема генерацією другої гармоніки. [103]

Завдяки впорядкованості та щільній упаковці, ЛБ-плівки мають покращену провідність, що дозволяє їх застосування як ізоляційних шарів в електроніці [122], [128]. Методика використовується у виробництві OFET, де плівки аміно-три-трет-бутилфталатоціаніну слугують напівпровідниковими шарами. ЛБ-підхід ефективний у формуванні впорядкованих MOF-структур для сенсорики, накопичувачів енергії та розділення. У електрохімії плівки ЛБ модифікують електроди, покращуючи перенесення електронів і каталіз. Створено сенсори для кодеїну, а також токсичних аніонів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , PO_4^{3-}), що характеризуються високою стабільністю, селективністю та відтворюваністю. Реалізовано включення рецепторів, зокрема каліксаренів, для детекції летких органічних сполук (ацетон, хлороформ, метанол,

етилацетат, бензол), а також амфіфільних комплексів Fe(III) для сенсорного визначення NO. Регулярне впорядкування молекул дозволяє використовувати ЛБ-плівки як модельні системи для вивчення біомембран: структури, проникності та взаємодії з фармацевтичними агентами. Інтеграція біомолекул (ліпідів, білків, ферментів) відкриває перспективи створення біосенсорів. Зокрема, ЛБ-сенсори з іммобілізованою глюкозооксидазою забезпечують контроль ферментативної реакції акустичними методами, а включення фенолоксидаз (лаккази, тирозинази) дало змогу розробити сенсори фенольних сполук. Також досліджується застосування таких плівок у сенсорах для моніторингу імунологічних реакцій і ферментативних процесів шляхом включення антитіл та ферментів у ізолюючі шари. [103] Щільноупаковані шари мають підвищену міцність та обмежену дифузію газів і рідин. Хімічна природа компонентів визначає стійкість до агресивних середовищ та селективну взаємодію. Тип укладання (X-, Y-, Z-) впливає на макровластивості через орієнтацію диполів і міжшарові взаємодії. Чергування матеріалів дозволяє формувати гетероструктури зі складними характеристиками. [105] У трибології ЛБ-плівки виступають модельними системами для дослідження граничного змащування, зокрема взаємодії органічних молекул із твердими поверхнями, конфігурації мастильних речовин і їх перенесення. Мономолекулярні плівки жирних кислот, зокрема октакозанової, знижують тертя та підвищують зносостійкість кремнієвих поверхонь. Один моношар стеаринової кислоти зберігає орієнтацію та структурну цілісність за високого тиску й у присутності розчинників, що підтверджує потенціал таких плівок у складних умовах змащування. [103]

Застосування ЛБ-техніки для модифікації електродів істотно впливає на електрохімічні властивості систем та ефективність ЕХЛ. [129] Завдяки формуванню впорядкованих моно- і муьтимолекулярних плівок з контрольованою товщиною та орієнтацією, створюється чіткий інтерфейс електрод–плівка–електроліт, що є критичним для реалізації ЕХЛ, оскільки збуджені стани люмінофорів формуються саме в цій межовій зоні. Структура та склад плівки впливають на кінетику переносу електронів, що визначає інтенсивність світлової емісії. Просторове розташування електроактивних ділянок

молекул люмінофора може як сприяти, так і гальмувати перенесення заряду. Контроль міжмолекулярних відстаней дозволяє зменшити самогасіння (self-quenching) або оптимізувати перенесення енергії між молекулами, що важливо для багатокомпонентних ЕХЛ-систем. [130], [131] Залежно від хімічної природи компонентів, ЛБ-плівки можуть виконувати функцію тунельного бар'єру або електронного медіатора. Товщина плівки є ключовим параметром: надто тонкі плівки не забезпечують ізоляції люмінофора від електрода, спричиняючи гасіння, тоді як надмірна товщина ускладнює перенесення електронів через підвищений опір. Нанометровий контроль товщини в ЛБ-методі дозволяє точно оптимізувати цей параметр для конкретних умов. На відміну від менш керованих методів, таких як спін-коатинг або електроосадження, що часто формують неоднорідні шари, ЛБ-техніка забезпечує високу відтворюваність електрохімічних та люмінесцентних характеристик, що робить її перспективною для сенсорних застосувань, вивчення механізмів ЕХЛ і створення модельних електродних систем із керованими властивостями. [132], [133], [134]

2.2. Експериментальні дослідження

2.2.1. Умови та методики проведення експерименту

ЕХЛ-дослідження проводились в кюветному модулі ЕХЛ аналізатора «ЕЛАН-3D» [135], що включала джерело живлення Hamamatsu Model C9525, стабілізатор напруги Autolab PGSTAT128N, Photon counting head H10682-210, "Pulsar" Photon Counter, світлонепроникний бокс, балон з аргоном Messer і ЕХЛ-комірку. Робочим електродом був ІТО-електрод, електрод порівняння – скловуглецевий, допоміжний електрод (протиелектрод) – скловуглецева пластина. [46] Для модифікації електродів використовували пристрій для нанесення плівок методом Ленгмюра–Блоджетт LT-103 (LB trough LT-103) від компанії Microtestmachines Co. Для дослідження морфології поверхні використовували атомно-силовий мікроскоп (AFM) NT-206, Microtestmachines, Co. Оптичні

вимірювання здійснювалися за допомогою оптико–волоконного спектрометра Ocean Optics QE65000 з джерелом випромінювання LSR405NL (Lasever). Математична обробка даних виконувалась за допомогою програмного забезпечення SpectraSuite. Для зважування використовували ваги аналітичні 2 класу типу АДВ–200.

Приготування розчинів базувалось на роботі [89] із доповненнями. Кінцеві методики приготування детально описано в роботі [136] та в патенті [137], а також наведено в Додатку А.1. Буферні розчини готували з навісок гідрофосфату й дигідрофосфату натрію за схемою з довідника Лур'є [138]. Для приготування розчинів люмінофорів використовували метод фіксації: наважки речовин розчиняли в хлороформі, аліквоти переносили в пластикові пробірки та висушували, формуючи стандартизовану тонку плівку на стінках для подальшого швидкого й повного розчинення (з ультразвуковою обробкою за потреби – 50 Вт, 42 кГц, 1 хв). Робочий розчин готували змішуванням первинних стандартних розчинів ДФА та ПММА у хлороформі у заданому співвідношенні. Стандартні розчини тетрафенілборату натрію концентраціями $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували послідовним розведенням вихідних розчинів (0,01 та 0,001 моль/л) у фосфатному буфері із зазначеними в тексті об'ємами аліквот. Методика нанесення речовин на електроди включала поетапне дозування робочого розчину до досягнення необхідного тиску (30 мН/м), після чого електрод занурювався зі швидкістю 0,020 мм/с. Детальний опис методики наведено в Додатку А.2. Перед кожним вимірюванням для усунення кисню розчин барботували аргонном протягом 10 хв. Після кожного експерименту протиелектрод із скловуглецю очищали від продуктів електролізу шліфувальним порошком Al_2O_3 . Очищення робочих електродів описано в Додатку А.3.

2.2.2. Дослідження змочуваності поверхні сенсорів методом сидячої краплі

Змочуваність поверхні сенсорів визначали методом сидячої краплі. Оскільки метод ЛБ забезпечує орієнтоване нанесення амфіфільних молекул, зміна гідрофільності або гідрофобності поверхні свідчить про орієнтацію функціональних груп і відповідність структури плівки теоретичній моделі. Для класичних амфіфільних молекул при Z-типовому нанесенні гідрофобні алкільні ланцюги орієнтуються назовні, що підвищує крайовий кут змочування, тоді як при X-типовому нанесенні гідрофільні функціональні групи залишаються на поверхні, зменшуючи крайовий кут. Краплю дистильованої води (10 мкл) наносили на поверхню, фотографували під різними кутами, після чого визначали кут змочування програмним методом та усереднювали результати (див. Додаток А.4). Слід зазначити, що контури краплі на тонких полімерних плівках можуть бути нерівномірними, а значення кута залежить від ракурсу фотографування, що є відомим обмеженням методу сидячої краплі на полімерних покриттях.

Як показано в [139], орієнтація молекул люмінофору відрізняється у матрицях HSt і ПММА, хоча в зазначеній роботі використовувався метод Ленгмюра–Шаффера. У системі ПММА/рубрен молекули люмінофору частково інтегруються в мономолекулярний шар зі зміною конформації, що супроводжується гіпсохромним зсувом спектра люмінесценції. У системі HSt/рубрен молекули розміщуються між алкільними ланцюгами, і зі зростанням концентрації люмінофору відбувається агрегація та фазове розділення. Згідно з [140], підвищення поверхневого тиску сприяє впорядкуванню молекул на межі поділу фаз. Ці дані отримано з аналізу ізотерм стиснення, проте при перенесенні плівки на електрод можливі структурні зміни, тому дослідження властивостей перенесених плівок є доцільним. Оскільки рубрен та ДФА належать до одного класу поліциклічних ароматичних вуглеводнів і демонструють подібну ЕХЛ-активність, можна очікувати схожу орієнтацію молекул у плівці.

У таблиці 2.1 наведено зміну кута для одношарових плівок ПММА з різним типом нанесення. На ІТО-поверхні як Z-типова, так і X-типова плівка зменшують крайовий кут ($-12,0^\circ$ та $-6,0^\circ$ відповідно). На відміну від класичних амфіфільних молекул, таких як стеаринова кислота (таблиці 2.2, 2.3), де тип нанесення однозначно визначає орієнтацію молекул, ПММА як полімерний матеріал не має чіткого поділу на гідрофільну та гідрофобну частини. Його орієнтація на поверхні визначається переважно конформаційною релаксацією полімерних ланцюгів та специфічною взаємодією естерних груп з гідроксильованою поверхнею ІТО.

Таблиця 2.1. Зміна крайового кута змочування для одношарових плівок матричної речовини – поліметилметакрилату – різного типу нанесення.

Крайовий кут змочування	Чистий електрод	Плівка		Середня різниця
		Z-тип	X-тип	
Шар ІТО	$66,0^\circ$	$54,0^\circ$	–	$-12,0^\circ$
Шар скла	$52,0^\circ$	$69,0^\circ$	–	$+17,0^\circ$
Шар ІТО	$48,0^\circ$	–	$42,0^\circ$	$-6,0^\circ$
Шар скла	$47,0^\circ$	–	$61,0^\circ$	$+12,0^\circ$

На скляній частині електрода крайовий кут зростає незалежно від типу нанесення ($+17,0^\circ$ для Z-типу, $+12,0^\circ$ для X-типу), що зумовлено відмінностями в поверхневій енергії підкладок: ІТО як напівпровідниковий оксид має вищу поверхневу енергію та більшу кількість поверхневих ОН-груп порівняно з аморфним SiO_2 скла, що забезпечує сильнішу адгезію полімеру та інший характер орієнтації функціональних груп. У таблицях 2.2 та 2.3 наведено зміни змочуваності для плівок стеаринової кислоти.

У таблиці 2.2 всі шари наносили одночасно, за один цикл нанесення; у таблиці 2.3 – пошарово, з фіксацією кута після кожного шару. Для HSt, класичного зразка для методу ЛБ, спостерігався повний збіг експериментальних даних із теоретичними: для X-типових плівок кут зменшувався, для Z-типових – зростає. У випадку ZY-типової тришарової плівки відхилення кута становило майже 31° , що

відповідає гідрофобності останнього шару. Подібні зміни спостерігались і для скляної поверхні.

Натомість у таблиці 2.3 на ІТО-поверхні спостерігається кумулятивне зростання крайового кута з кожним наступним шаром, незалежно від його номінального типу (Х чи Z).

Таблиця 2.2. Зміна крайового кута змочування для плівок стеаринової кислоти різного типу нанесення.

Крайовий кут змочування	Чистий електрод	Плівка			Середня різниця
		Z-тип	X-тип	ZY-тип	
Шар ІТО	52,5°	54,5°	—	—	+2,0°
	67,0°	—	57,0°	—	-10,0°
	52,5°	—	—	83,0°	+30,5°
Шар скла	56,5°	77,0°	—	—	+20,5°
	64,5°	—	51,5°	—	-13,0°
	56,5°	—	—	89,0°	+32,5°

Таблиця 2.3. Зміна крайового кута змочування для плівок стеаринової кислоти різного типу нанесення. Кожен наступний шар наносився на попередній.

Крайовий кут змочування	До нанесення		Після нанесення		Різниця
Шар ІТО	Чистий електрод	53,5°	Z-тип	56,5°	+3,0°
	Z-тип	56,5°	ZX-тип	68,0°	+11,5°
	ZX-тип	68,0°	ZXZ-тип	82,0°	+14,0°
	ZXZ-тип	82,0°	ZXZX-тип	83,5°	+1,5°
Шар скла	Чистий електрод	61,0°	Z-тип	82,5°	+21,5°
	Z-тип	82,5°	ZX-тип	77,0°	-5,5°
	ZX-тип	77,0°	ZXZ-тип	87,0°	+10,0°
	ZXZ-тип	87,0°	ZXZX-тип	84,0°	-3,0°

Це може свідчити про перебудову орієнтації молекул стеаринової кислоти після перенесення на ІТО-поверхню: внаслідок слабшої адгезії порівняно зі склом, молекули реорієнтуються таким чином, що гідрофобні алкільні ланцюги переважно спрямовуються назовні, незалежно від напрямку нанесення. Додатковим чинником може бути збільшення загальної шорсткості плівки при пошаровому нанесенні. На скляній поверхні динаміка кута відповідала теоретичній моделі: Z-шари збільшували, а Х-шари зменшували крайовий кут, що підтверджує коректність методу ЛБ-перенесення для цього типу підкладки.

Таблиця 2.4. Зміна крайового кута змочування для плівок ПММА/ДФА різного типу нанесення на електродах зі зношеною (частково деградованою) поверхнею.

Крайовий кут змочування	Чистий електрод	Плівка		
		Z-тип	Y-тип	YX-тип
Шар ІТО	45,9±0,9°	68,7±1,1°	66,6±1,1°	55,3±1,1°
Шар скла	54,1±0,9°	72,3±0,8°	68,4±0,8°	61,5±0,7°
Різниця відносно...		Z-тип	Y-тип	YX-тип
Шар ІТО	Чистого електроду	+23,0°	+21,0°	+9,4°
Шар скла		+18,0°	+14,0°	+7,4°
Шар ІТО	Y-типу	–	–	–11,3°
Шар скла		–	–	–6,9°

Таблиця 2.5. Зміна крайового кута змочування для плівок ПММА/ДФА різного типу нанесення на електродах зі свіжою (вихідною, активною) поверхнею.

Крайовий кут змочування	Електрод	Чистий електрод	Очищення хлороформом	Різниця	Плівка		
					Z-тип	Y-тип	YX-тип
Шар ІТО	1	90,3±1,4°	82,3±0,5°	–8,0°	72,5±0,6°	–	–
	2	89,4±1,0°	76,1±0,5°	–13,3°	–	74,4±0,6°	–
	3	97,7±0,9°	75,7±0,9°	–22°	–	–	91,8±0,5°
	4	94,3±0,5°	82,8±0,8°	–11,5°	–	–	–
Різниця					–9,8°	–1,7°	+16,1°
Шар скла	1	35,9±0,4°	34,1±1,0°	–1,8°	44,3±0,8°	–	–
	2	29,5±0,5°	38,0±0,5°	+8,5°	–	45,6±0,5°	–
	3	–	–	–	–	–	43,7±0,6°
Різниця					+10,2°	+7,6°	–

У таблиці 2.4 наведено результати для плівок ПММА/ДФА на зношених електродах після кількох циклів електролізу, де поверхня частково деактивована. Кути змочування відповідають очікуванням: Y- та Z-типові плівки демонструють суттєве підвищення крайового кута ($+21-23^\circ$ на ІТО), тоді як двошарова плівка YX-типу має нижче значення ($+9,4^\circ$), оскільки зовнішній X-шар орієнтує полярні групи до поверхні, визначаючи гідрофільність. У таблиці 2.5 досліджено свіжі електроди, попередньо очищені хлороформом. Слід зазначити, що нові електроди демонструють значно вищі крайові кути на чистій ІТО-поверхні ($89-98^\circ$) порівняно із зношеними (Табл. 2.4, $\sim 46^\circ$), що пов'язано із залишковим забрудненням поверхні виробничого походження. Для скляної поверхні зміна кута після нанесення плівки узгоджується з теоретичними очікуваннями, тоді як на ІТО-поверхні спостерігається протилежна тенденція: зокрема, Z-типова плівка зменшує кут на $-9,8^\circ$ (порівняно з $+23^\circ$ на зношених електродах). Таке інвертування поведінки зумовлене впливом стану поверхні на орієнтацію молекул у плівці. Як підтверджено даними АСМ (підрозділ 2.2.4), поверхня нових електродів містить залишкове забруднення, яке частково видаляється хлороформом і поступово усувається при електрохімічному циклюванні. Незважаючи на зазначені обмеження, статистична обробка результатів підтверджує їх достовірність. Слід також враховувати конформаційну релаксацію полімерних ланцюгів ПММА, яка може змінювати орієнтацію функціональних груп на поверхні плівки з часом. Для низькомолекулярних матричних речовин (HSt) такі структурні зміни менш виражені. Таким чином, результати дослідження змочуваності підтверджують, що метод ЛБ забезпечує контрольоване нанесення орієнтованих молекулярних шарів: стеаринова кислота як класичний амфіфіл демонструє повну відповідність теоретичній моделі, тоді як ПММА виявляє особливості полімерної матриці, де орієнтація визначається взаємодією з підкладкою. Стан поверхні електрода (зношена або свіжа) суттєво впливає на структуру плівки, що є важливим чинником для подальшого аналізу електрохімічних та ЕХЛ-властивостей сенсорів.

2.2.3. Дослідження фотолюмінесцентних властивостей сенсорів методом твердофазної флуориметрії.

Методом твердофазної флуориметрії досліджували фотолюмінесцентні властивості сенсорів. Принципова схема наведена в Додатку А.5. Оскільки в роботі використовувалися поліциклічні ароматичні вуглеводні з 3–4 конденсованими бензольними кільцями, які є кон'югованими системами з розвиненою π -електронною хмарою, вони здатні до фотолюмінесценції. За характеристиками спектра та інтенсивністю можна оцінити наявність люмінофору, його сольватохромні властивості та вміст, що пропорційний інтенсивності люмінесценції. Оскільки використовувалися оптично прозорі ІТО-електроди, сигнал люмінесценції не гаситься матеріалом електрода, що спрощує аналіз. Джерелом збудження був лазер з довжиною хвилі 405 нм, але висока інтенсивність лазера призводила до фотодеструкції люмінофорів, що викликало втрату сигналу люмінесценції. Крім того, спектр їх світіння накладався на сигнал джерела збудження, тому дослідження проводили в імпульсному режимі з використанням фільтра ЖС-11.

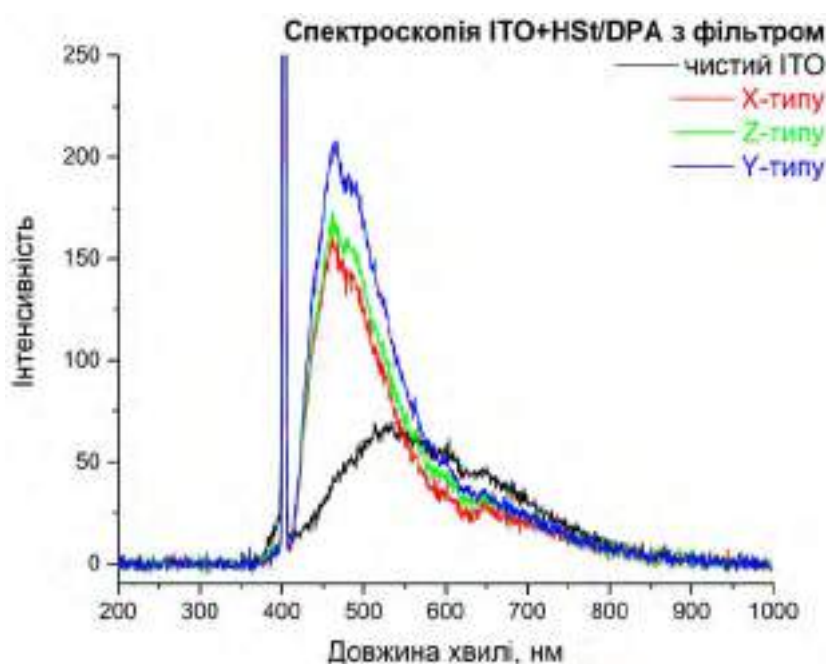


Рисунок 2.6. Спектри люмінесценції плівок стеаринової кислоти і ДФА без фільтра (зліва) і з фільтром ЖС–11 (праворуч).

На рис. 2.6 представлені спектри люмінесценції плівок HSt/ДФА різного типу та товщини. З графіка видно, що двошарова Y-плівка має вищу інтенсивність люмінесценції порівняно з одношаровими Z- та X-типовими, причому для Z-плівки інтенсивність дещо вища. Вища інтенсивність двошарової Y-плівки зумовлена більшою кількістю іммобілізованого люмінофору. Що стосується різниці між одношаровими Z- та X-типами, яка є невеликою (~10%), вона може бути пов'язана з орієнтацією молекул люмінофору відносно збуджуючого випромінювання: у Z-типовій плівці, де гідрофобні ланцюги HSt спрямовані назовні, молекули ДФА розташовані ближче до поверхні та ефективніше збуджуються лазером, тоді як у X-типовій плівці гідрофільні головки на поверхні можуть дещо екранувати люмінофор від збуджуючого випромінювання.

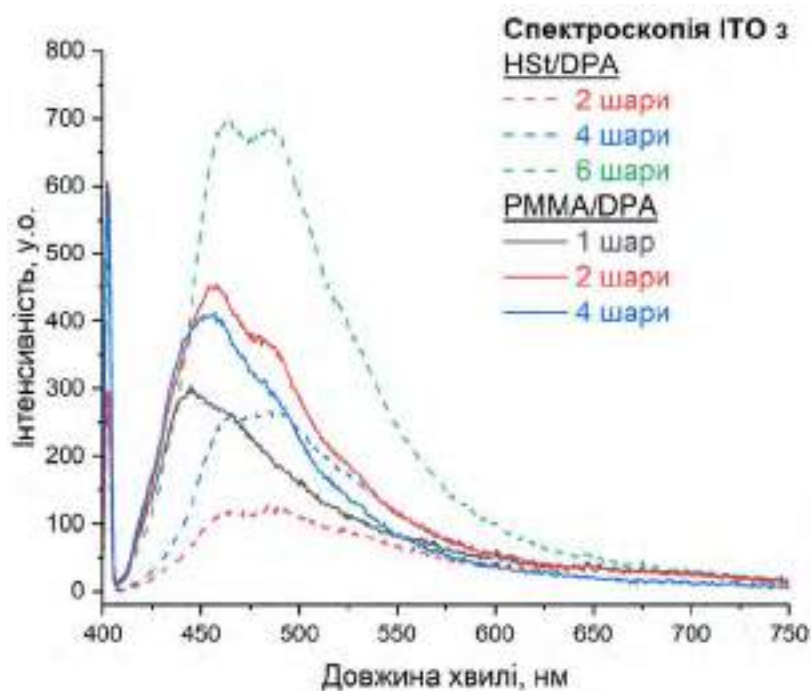


Рисунок 2.7. Залежність інтенсивності люмінесценції плівок від їх складу й кількості шарів.

На рис. 2.7 представлені спектри люмінесценції плівок HSt/ДФА (2, 4 і 6 шарів – пунктирна лінія) та PMMA/ДФА (1, 2 і 4 шари – суцільна лінія), де плівки однакової товщини позначені однаковим кольором. Спектри суттєво відрізняються: плівки на основі PMMA мають вищу інтенсивність люмінесценції

порівняно з мономерними аналогами тієї ж товщини (для 2-шарових плівок різниця досягає майже 300 відн. од.). Для мономерних плівок (HSt) інтенсивність люмінесценції зростає із збільшенням кількості шарів: 6-шарова плівка суттєво перевищує 4-шарову. Натомість для полімерних плівок ПММА/ДФА 4-шаровий зразок демонструє дещо нижчу інтенсивність порівняно з 2-шаровим, що може свідчити про концентраційне гасіння люмінесценції (self-quenching) та ефект внутрішнього фільтра при підвищеній локальній концентрації люмінофору у товстішій полімерній плівці. За даними [139], інтенсивність люмінесценції для системи ПММА/рубрен зростає лінійно з кожним шаром, що пояснюється вищим вмістом люмінофору та кращою стійкістю плівки до гідролізу порівняно з HSt. Проте для системи ПММА/ДФА лінійна залежність не підтверджується наявними даними (Рис. 2.7), що може бути зумовлено відмінностями в характері агрегації ДФА порівняно з рубреном: менший розмір антраценового каркасу ДФА, ймовірно, сприяє утворенню нефлуоресцентних агрегатів при збільшенні кількості шарів. Однак, в умовах електрохімічного аналізу збільшення кількості шарів супроводжується зниженням електрохімічної активності. ПММА ефективно іммобілізує люмінофор навіть при меншій кількості шарів. Для обох люмінофорів (рубрену та ДФА) характерні гіпсохромний зсув і гіперхромний ефект у полімерній матриці порівняно з мономерною.

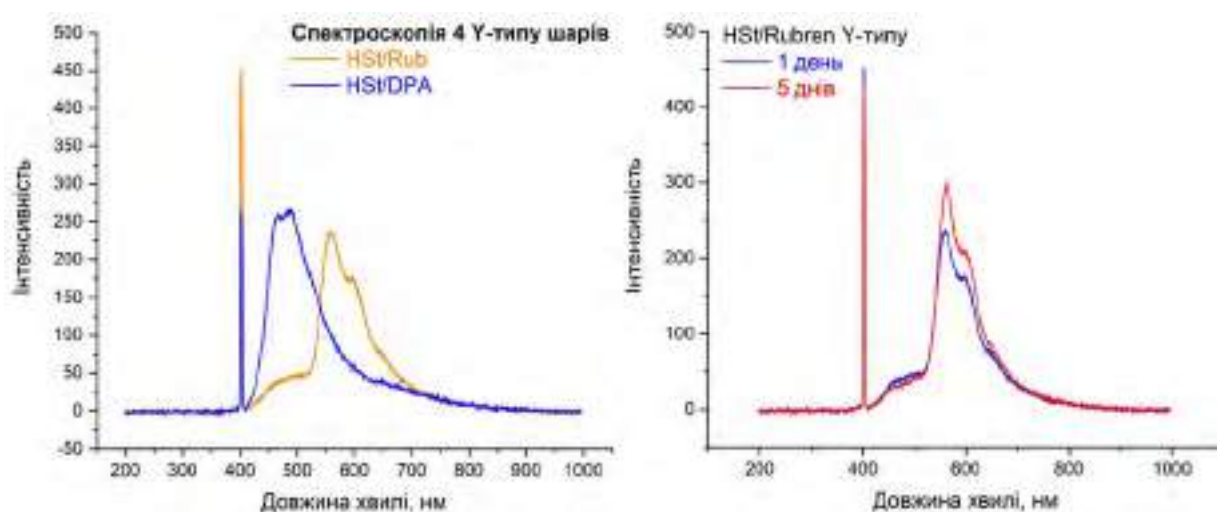


Рисунок 2.8. Інтенсивність люмінесценції плівок рубрену (жовтий) та ДФА (синій) у матриці стеаринової кислоти товщиною 4 шари YY типу – зліва.

Залежність інтенсивності люмінесценції плівок рубрену товщиною 2 шари Y типу у день нанесення та через 5 днів після – справа.

Спектри люмінесценції плівок рубрену суттєво відрізняються від плівок з ДФА (HSt, 4 шари, YY-тип): пік рубрену зміщений батохромно і має меншу інтенсивність (рис. 2.8, зліва). Рубрен є фотонестабільним і деградує навіть за імпульсного опромінення, хоча його стійкість до електролізу перевищує стійкість ДФА. Під час ЕХЛ-досліджень рубрен не дає сигналу після фотодеструкції, на відміну від ДФА, який частково деградує, але зберігає активність. Оскільки ДФА має вищу фотоефективність, більшість досліджень проводились саме з ним. Також було виявлено, що фотолюмінесценція обох люмінофорів зростає з часом зберігання плівок у темряві (рис. 2.8, справа). Ефект хронозалежного підсилення сигналу спостерігається для рубрену, де після 5 днів зберігання інтенсивність люмінесценції помітно зростає. Це пов'язано з релаксацією тонкої плівки, що характеризується надлишком вільної енергії Гіббса через малу товщину та велику кількість конформаційних ступенів вільності [141]. У процесі релаксації покращується орієнтація молекул люмінофору, що підвищує квантовий вихід фотолюмінесценції. Для полімерних матриць цей ефект ще сильніший. Метод підтвердив наявність люмінофорів у плівках та показав, що полімерна матриця ефективніша за HSt у перенесенні люмінофору. У дослідженні [142] було моделювання розподілу молекул рубрену в плівках ЛБ в матриці стеаринової кислоти та ПММА методом DFT (функціонал M06-2X). Встановлено, що найстабільніші комплекси утворюються з ПММА, що вказує на ефективнішу орієнтацію рубрену в її матриці ($-11,79$ ккал/моль) порівняно зі стеариновою кислотою ($-7,44$ ккал/моль). Молекули ПММА здатні формувати впорядковану структуру, включаючи більше молекул рубрену, що важливо для досягнення високої концентрації люмінофору в поверхневому шарі плівки та утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Зважаючи на належність ДФА та рубрену до класу поліциклічних ароматичних вуглеводнів, можна припустити подібний характер взаємодії ДФА з полімерною матрицею, хоча менший розмір

антраценового каркасу ДФА порівняно з тетраценовим каркасом рубрену може впливати на енергію стабілізації комплексу.

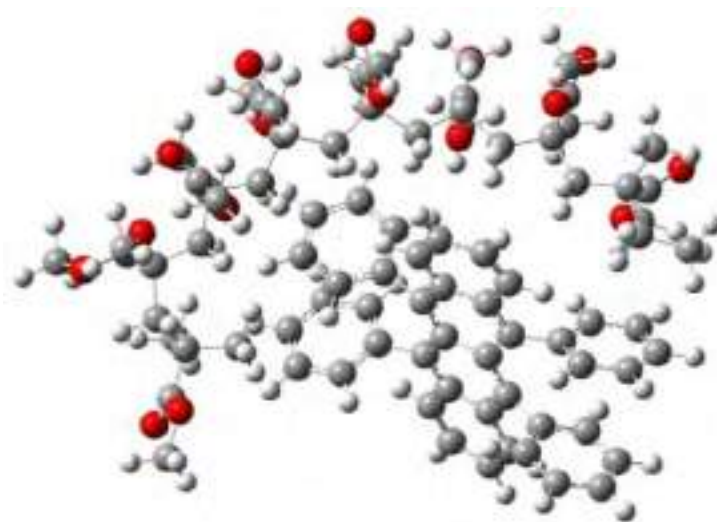


Рисунок 2.9. Структура найбільш стабільного комплексу рубрену із ПММА в повністю транс-конформації (all-trans). Взято з роботи [142].

Для плівок ПММА зі збільшенням кількості шарів спостерігається батохромний зсув. Він зумовлений підвищеною локальною концентрацією люмінофору в полімерній матриці, що сприяє утворенню ексимерів ДФА та зміні діелектричного мікрооточення молекул. Одночасне зниження інтенсивності при збільшенні кількості шарів ПММА/ДФА (Рис. 2.7) пояснюється безвипромінювальним переносом енергії за механізмами Ферстера (FRET) та Декстера на малих міжмолекулярних відстанях. Для тонких мономерних плівок HSt (2 та 4 шари) батохромний зсув не спостерігається через більшу середню відстань між молекулами люмінофору. Проте при збільшенні товщини до 6 шарів з'являється помітний батохромний зсув та суттєве розширення спектра (Рис. 2.7), що вказує на початок агрегації молекул ДФА та зміну характеру мікрооточення люмінофору у товстій плівці. Релаксація з часом сприяє підвищенню інтенсивності люмінесценції. ДФА виявився більш фотостійким і продемонстрував вищу інтенсивність, тому використовувався в подальших дослідженнях. Матриця також впливає на енергетичну структуру збуджених станів люмінофорів, що підтверджується відповідними даними [139].

2.2.4. Дослідження морфології поверхні сенсорів методом атомно-силової мікроскопії

Методом атомно-силової мікроскопії досліджувалась морфологія поверхні отриманих сенсорів. Для дослідження було обрано плівки ПММА/ДФА, оскільки за попередніми даними вони мають найбільш оптимальні властивості поверхні. Так, на рис. 2.10 представлено АСМ-зображення розміром 2,1 мкм × 1,9 мкм поверхні чистого електрода без плівки, на якому видно дрібнозернисту структуру самих оксидів індію-олова. Середньоарифметична шорсткість R_a складає 5,0 нм, середньоквадратична шорсткість R_q складає 6,3 нм, фрактальна розмірність 2,72.

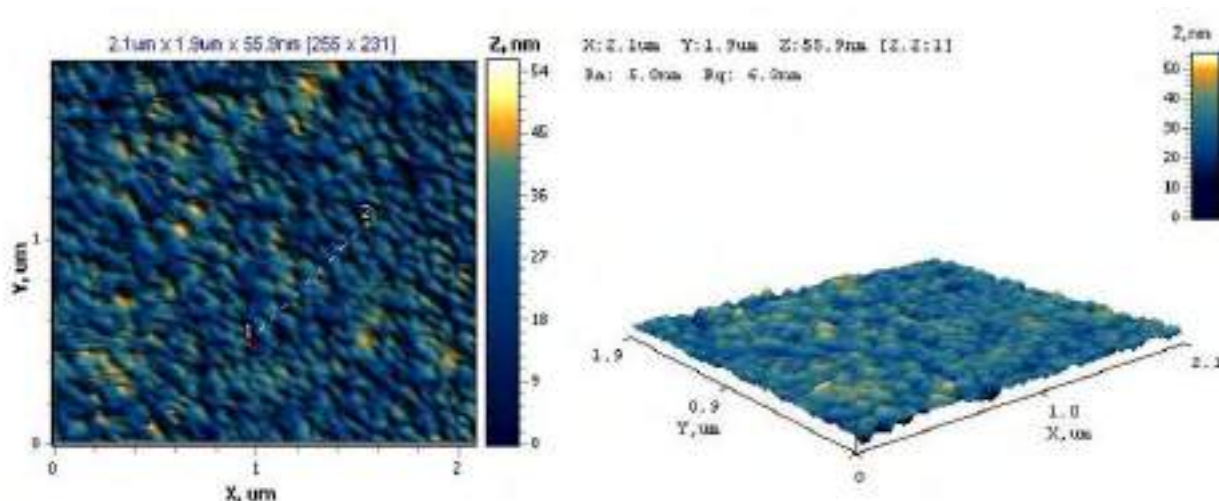


Рисунок 2.10. Атомно-силовий знімок поверхні чистого електрода.

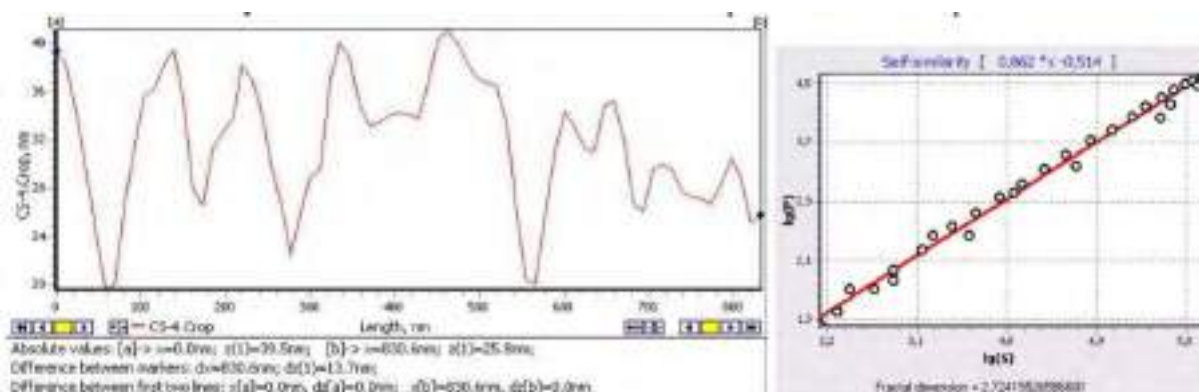


Рисунок 2.11. Гістограма висот поверхні і фрактальна розмірність чистого електрода.

На рис. 2.12 представлено АСМ-зображення розміром $2,5 \text{ мкм} \times 2,5 \text{ мкм}$ поверхні сенсора із 2 шарами ПММА/ДФА Y-типу, на якому видно доволі великі утворення порівняно зі знімком чистої поверхні, які мають форму глобул та пластинок. Середньоарифметична шорсткість R_a складає $0,1 \text{ мкм}$, середньоквадратична шорсткість R_q складає $0,2 \text{ мкм}$, фрактальна розмірність $2,82$.

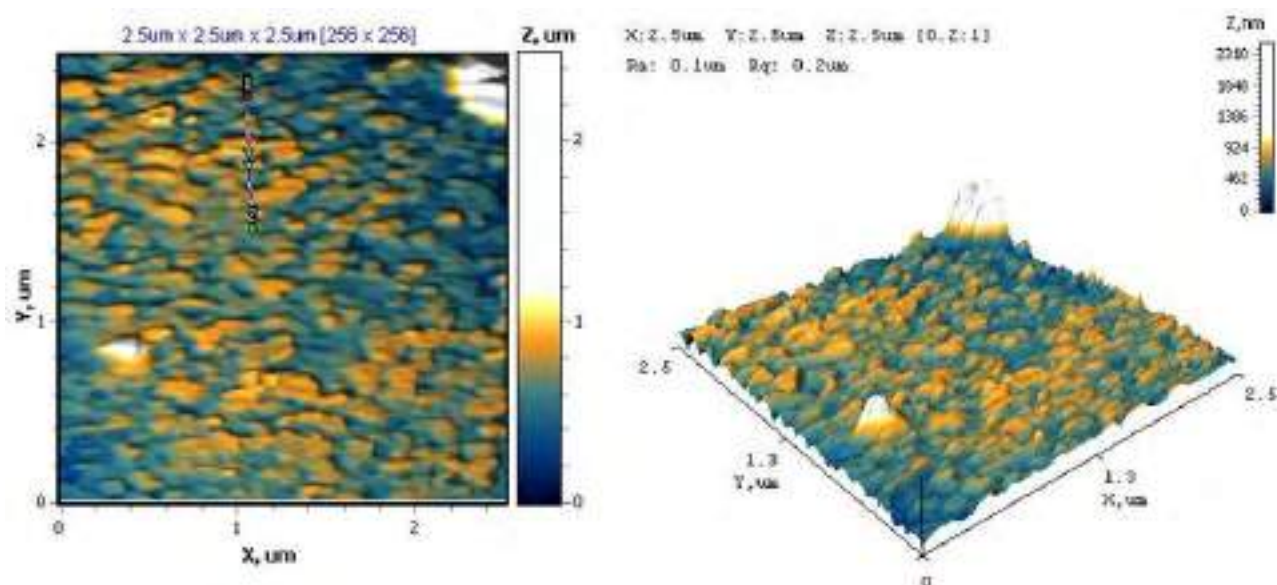


Рисунок 2.12. Атомно–силовий знімок поверхні сенсора з 2 шарами ПММА/ДФА.

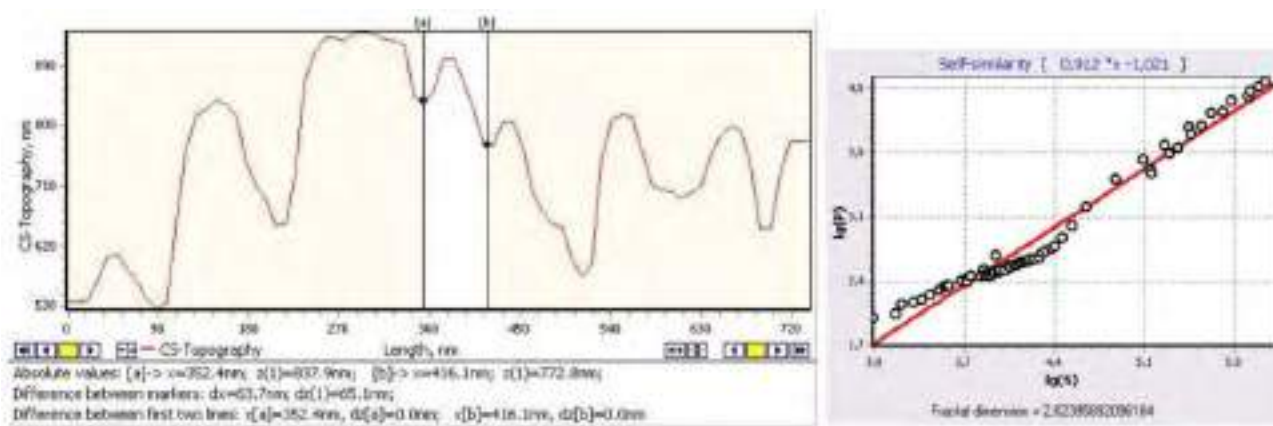


Рисунок 2.13. Гістограма висот поверхні і фрактальна розмірність сенсора з 2 шарами ПММА/ДФА.

Утворення плівки на електроді підтверджується суттєвим збільшенням шорсткості (R_a зростає від $5,0 \text{ нм}$ для чистого електрода до $0,1 \text{ мкм}$ для плівки, тобто приблизно у 20 разів), що вказує на щільне покриття поверхні полімерними

глобулами. За даними АСМ, молекули ПММА/ДФА утворюють на поверхні переважно димерні та тримерні агрегати, при цьому кількість незаповнених проміжків є мінімальною, що свідчить про суцільність плівки. Збільшення фрактальної розмірності з 2,72 до 2,82 свідчить про ускладнення рельєфу поверхні та зростання її неоднорідності після нанесення плівки. Результати досліджень методом сидячої краплі (підрозділ 2.2.2) вказують на важливість стану поверхні електрода, оскільки її характеристики можуть змінюватися під час електролізу. Для оцінки зношення електродів було досліджено кілька зразків після різної кількості циклів електролізу, порівняно з новими електродами. Електроди після циклів електролізу позначаються як «електроди з деградованою поверхнею», в той час як нові – як «електроди з активною поверхнею», що дозволяє порівняти зміни їх морфології та хімічного складу.

На деградованому електроді без плівки спостерігається нерівна поверхня з великою кількістю гострих зерен висотою до 1,1 мкм, в той час як на новому електроді без плівки поверхня складається з дрібних зерен шириною до 2,6 мкм. Для Z-типової плівки (одношарова) на деградованому електроді виявлені капсулоподібні структури висотою близько 1 мкм та шириною 1 мкм. Показники шорсткості поверхні вказують на розвиток зернистої структури з вираженими піками. Для нової поверхні електрода з аналогічною плівкою спостерігаються глобули та сфери висотою до 2 мкм з середнім розміром 0,5 мкм. Для Y-типової плівки (двошарова) на деградованому електроді спостерігаються вузькі зерна шириною 1,5 мкм на рівні впадин, а також невеликі вкраплення сфер висотою 1,5 мкм і шириною 1 мкм. На новому електроді поверхня стає одноріднішою зі збільшенням деталізації, а на найбільшому збільшенні – гладкою. Для XY-типової плівки (тришарова) на деградованому електроді спостерігається менша шорсткість порівняно з двошаровою плівкою, хоча поверхня все ще нерівна. Капсули мають висоту 0,8 мкм і ширину 0,8 мкм на рівні впадин. На новому електроді виявлені поодинокі вкраплення висотою 0,5 мкм і шириною 0,8 мкм на рівні впадин, а детальніші сканування показують неоднорідну структуру плівки, схожу на «місячні кратери».

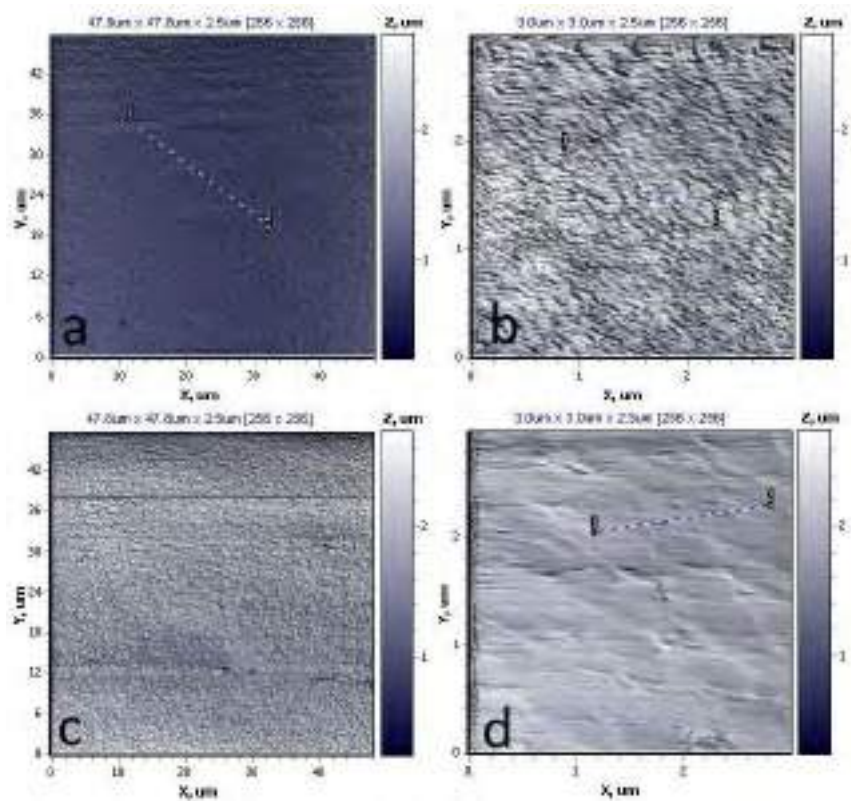


Рисунок 2.14. Чистий електрод, порівняння деградованого електроду (a-b) та вихідного, активного (c-d).

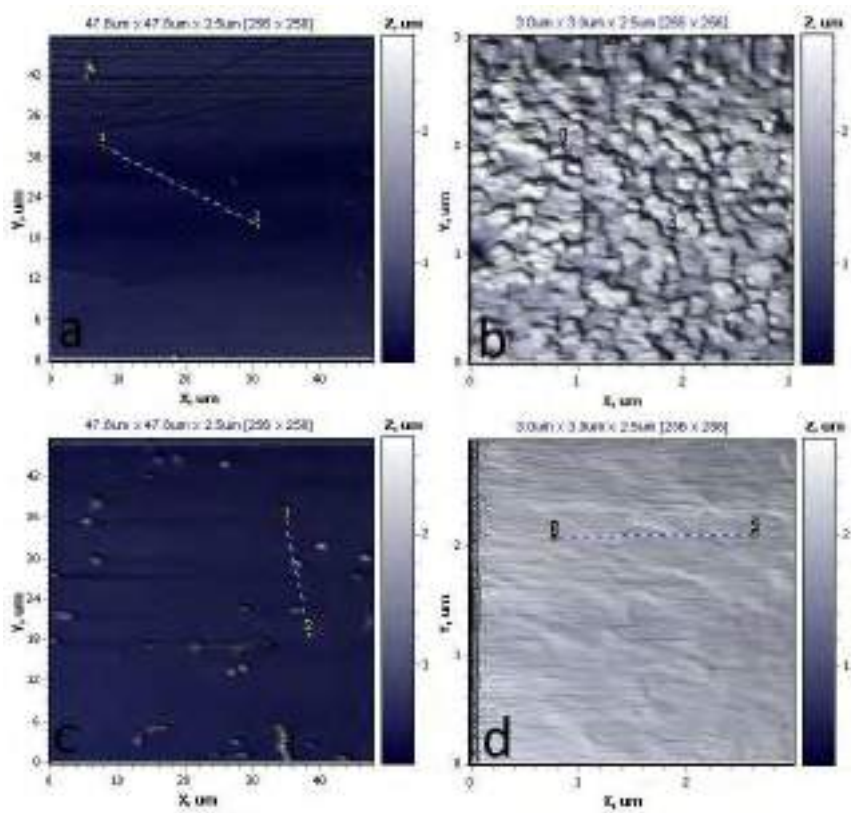


Рисунок 2.15. Y-тип, порівняння деградованого електроду (a-b) та вихідного, активного (c-d).

АСМ-знімки інших електродів наведено в Додатку А.6. Таким чином, між деградованими та новими електродами спостерігаються суттєві відмінності в морфології поверхні, що підтверджує поступову деградацію ІТО-покриття в процесі експлуатації, узгоджуючись з аналогічними результатами в літературі [143]. Нанесення плівки змінює топографію поверхні: на деградованих електродах покриття стає більш зернистим, а на нових – більш однорідним. Згідно з даними [139], рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS) показала, що плівка з двома шарами має товщину до 10 нм і є суцільною, без пор. Результати АСМ також свідчать про суцільність плівок, хоча їх топографія змінюється залежно від типу плівки. Найбільш термодинамічно стабільні плівки Y-типу демонструють виражену зернисту морфологію на АСМ-знімках. Зернистість може свідчити як про ефективне перенесення матеріалу (утворення щільного покриття з агрегатами полімеру та люмінофору), так і про фазове розділення компонентів плівки. Згідно з літературними даними, для ЛБ-плівок зернисті структури на АСМ часто пов'язані з утворенням доменів люмінофору в полімерній матриці, що може впливати на оптичні властивості через концентраційне гасіння в агрегатах. На деградованих електродах Y-плівка утворює шорстку поверхню, що може виконувати функцію захисного бар'єру, ізолюючи зерна оксидів індію та олова від прямого контакту з електролітом і зменшуючи подальшу електродеградацію, при цьому забезпечуючи контрольовану проникність електроліту до поверхні електрода.

2.2.5. Дослідження електрохімічної активності поверхні сенсорів методом циклічної вольтамперометрії

Електрохімічні властивості сенсорів досліджено методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА), що є супутнім етапом ЕХЛ-аналізу, оскільки люмінесценція виникає внаслідок електролізу. Зокрема, проведено дослідження редокс-пари $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у мілімолярному розчині гексаціанофератів заліза (II) та (III) у фосфатному буфері ($\text{pH} \approx 6,8$) зі швидкістю сканування 20 мВ/с. Робочим електродом слугував ІТО-електрод (оксид індію-олова), протиелектродом –

скловуглецева пластина, референтним – хлоридсрібний електрод шприцевого типу без електролітичного моста. Досліджувалися електроди з деградованою та активною поверхнями, а також із плівками ПММА та ПММА/ДФА. Кожен електрод мав індивідуальне маркування для забезпечення простежуваності змін.

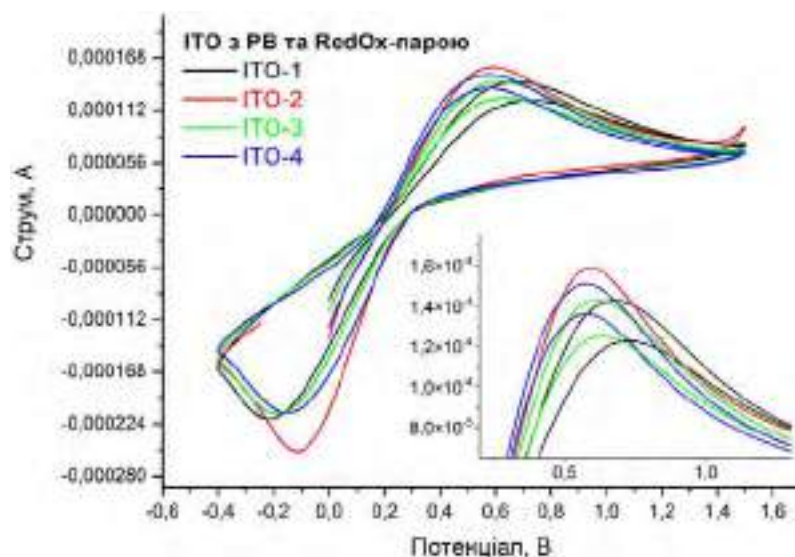


Рисунок 2.16. Вольтамперограма електродів ІТО із частково деградованою поверхнею в мілімолярному розчині $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в середовищі фосфатного буферу.

На рис. 2.16 наведено вольтамперограми чотирьох електродів із деградованою поверхнею з деталізованим анодним піком, а на рис. 2.17а – порівняння частково деградованих і нових електродів з активною поверхнею. «Старі» електроди демонструють знижену електрохімічну активність, що виявляється у деформованих (звужених або розширених) редокс-піках. Анодний пік спостерігається в діапазоні 0,5–0,8 В з піковими струмами 0,12–0,16 мА, що вказує на відносну однорідність електрохімічної поведінки, але різну шорсткість поверхні. Зміщення потенціалу піку свідчить про підвищений опір, погіршення кінетики переносу електронів і зростання перенапруги. Нові електроди з активною поверхнею виявляють вищу електрохімічну активність: редокс-піки чіткіші, анодні зміщені до нижчих потенціалів, катодні – до вищих, що свідчить про кращу оборотність редокс-процесу. Деградація «старих» електродів особливо виразна в катодній області, де відбувається часткове відновлення оксидної плівки ІТО, що

може призводити до незворотного пошкодження провідного покриття. Піки мають більшу амплітуду, що відображає кращу доступність електродної поверхні до електронного транспорту.

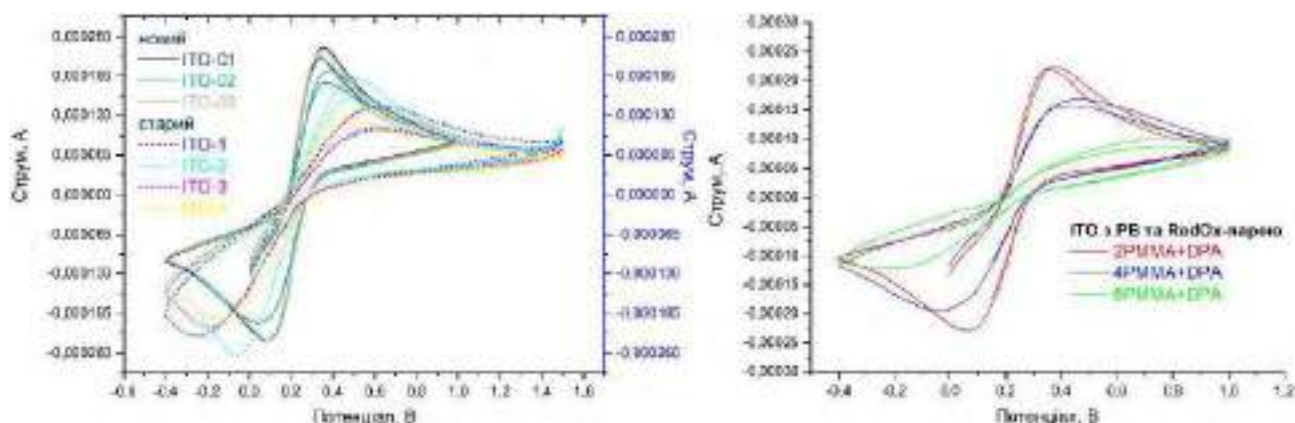


Рисунок 2.17. Вольтамперограми ІТО-електродів із деградованою та вихідною поверхнею в мілімолярному розчині $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у фосфатному буфері (зліва); з плівками ПММА/ДФА товщиною 2, 4 і 6 шарів (Y-, YY-, YYY-типи) у тому ж середовищі (справа).

Для оцінки впливу плівок на електродні характеристики проаналізовано електроди до та після нанесення двошарових плівок. На рис. 2.18а представлено ЦВА деградованих електродів до та після покриття ПММА Y-типу. Загалом нанесення плівки ПММА не призводить до суттєвих змін електрохімічної активності. В окремих випадках спостерігалось незначне покращення, що може бути зумовлено тонкістю полімерного шару та його достатньою проникністю для іонів електроліту. На рис. 2.18b наведено вольтамперограми електродів із плівкою ПММА/ДФА. У цьому випадку спостерігається зниження електрохімічної активності, особливо в катодній області. Це свідчить про часткову пасивацію поверхні через зменшення доступності електроактивних центрів для редокс-процесів. Проте, враховуючи незначну товщину плівки, загальна електрохімічна природа поверхні істотно не змінюється.

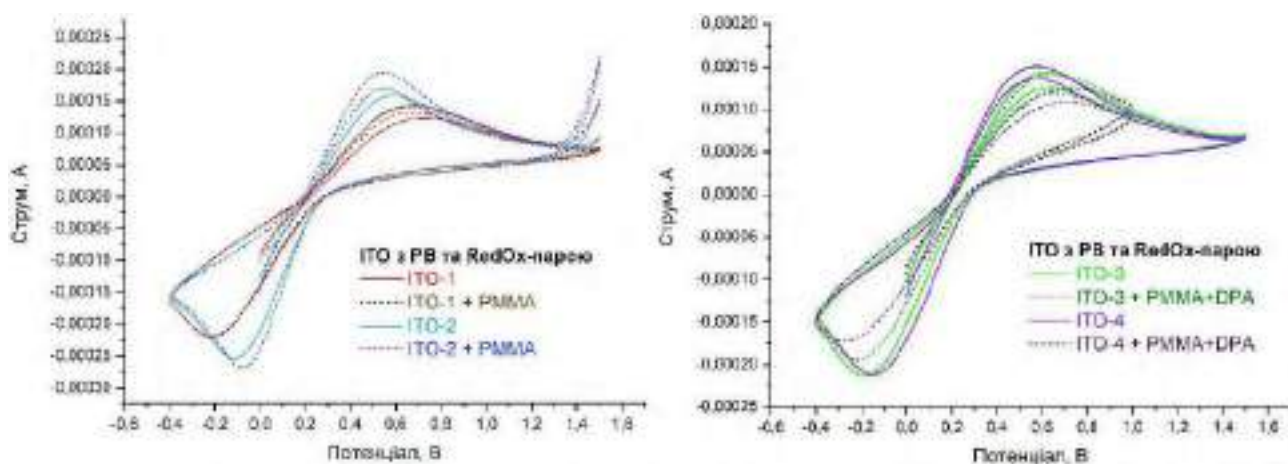


Рисунок 2.18. Вольтамперограма електродів ІТО із плівками ПММА і без плівок (зліва) та з плівками ПММА/ДФА і без плівок (справа) у мілімолярному розчині $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в середовищі фосфатного буферу.

На рис. 2.17b показано залежність змін електрохімічної активності поверхні від товщини плівки. Як видно, збільшення товщини плівки (від 2 до 6 шарів) веде до значної пасивації поверхні. За даними роботи [131], оптимальний діапазон товщини плівки для методу Шаффера – 1–6 шарів, після чого спостерігається зниження ЕХЛ. Для методу Ленгмюра–Блоджетт оптимальною є плівка з двох шарів, що узгоджується з електрохімічною поведінкою. Експлуатація електродів призводить до їх деградації та вирівнювання поверхні. Вольтамперограми нових електродів демонструють чіткі піки, що вказує на високу електрохімічну активність. Нанесення плівок на використані електроди знижує активність: у деяких випадках пік став гострішим, але загальний струм змінювався незначно. Це зумовлено зниженням електрохімічної доступності поверхні, ймовірно через бар'єри, що виникають у результаті іммобілізації люмінофору. Плівки ПММА, завдяки полярності естерних груп, можуть забезпечувати взаємодію з іонами електроліту, не створюючи суттєвого бар'єру для електронного переносу. Додавання ДФА до полімерної матриці змінює її діелектричні властивості через введення неполярного ароматичного компонента, що може впливати на проникність іонів електроліту до поверхні електрода. Ключовим чинником є кількість шарів: зі збільшенням товщини знижується ефективність електролізу та чутливість сенсора, оскільки іони електроліту та продукти електролізу менш

доступні для електродної поверхні. Це особливо проявляється при низьких концентраціях аналіту, коли сигнал ослаблюється. Вибір оптимальної товщини плівки потребує балансу між її стабільністю та електрохімічною активністю для забезпечення максимальної чутливості сенсора.

2.2.6. Дослідження оптимальних умов для ЕХЛ-аналізу

Для проведення ЕХЛ-аналізу використано електроди з плівками ДФА в матриці ПММА. Плівки рубрену та стеаринової кислоти не застосовувались з міркувань, викладених у підрозділі 2.2.3. Для плівок ДФА досліджено властивості при різній кількості шарів, різних типах перенесення, на старих та нових електродах, а також відтворюваність результатів між різними електродами з однотипними плівками.



Рисунок 2.19. Сенсори на основі ІТО, люмінофори, матриця та модель плівки.

Як сореагент використано тетрафенілборат натрію (ТФБН) у фосфатному буфері. З отриманими сенсорами цей сореагент забезпечував інтенсивний ЕХЛ-сигнал. Водночас на вольтамперограмі (сірий колір) спостерігається специфічна електрохімічна хвиля, пов'язана з перетворенням ТФБН, а на кривій ЕХЛ (червоний колір) видно два гребні. Це свідчить про наявність фізико-хімічних

процесів, що відбуваються при електролізі ТФБН. Суттєво, що ЕХЛ-сигнал є достатньо інтенсивним для аналітичного застосування.

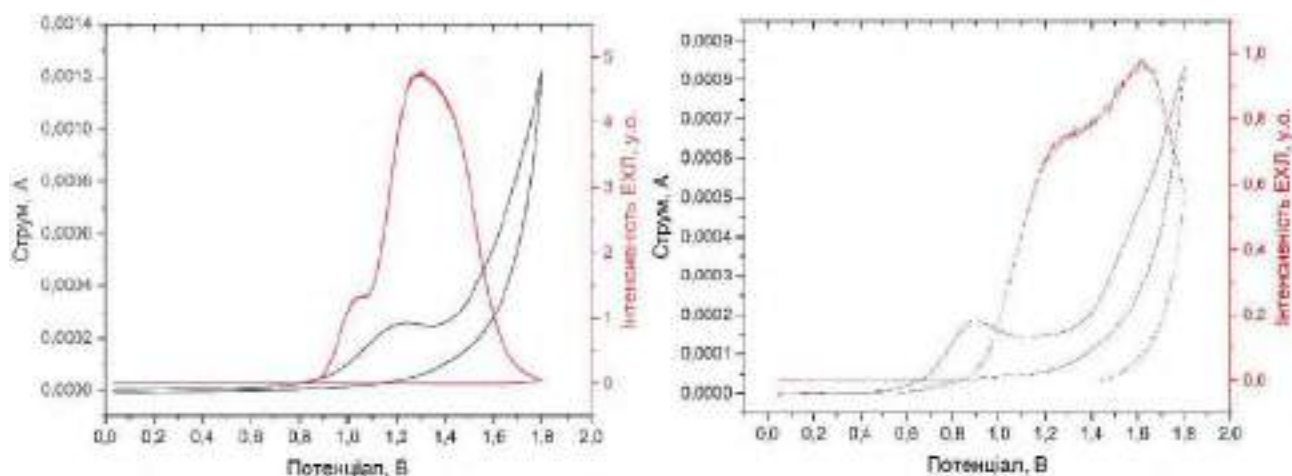


Рисунок 2.20. Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал для ТФБН/фосфатний буфер і сенсора на основі 2 Y ПММА/ДФА для деградованого електроду (зліва, $c = 0,0006$ моль/л) та активного, нового (справа, $c = 0,000334$ моль/л).

На рис. 2.21 представлено ЕХЛ-криві для послідовних циклів сканування. Спостерігаються дві ЕХЛ-хвилі, що відповідають окисно-відновним реакціям: перша – при $\sim 1,05$ В, друга – при $\sim 1,30$ В. Зростання струму після 1,5 В вказує на початок електролізу води, а зміна струму між 0,9 і 1,5 В – на окисно-відновні реакції Rh_4VNa . Дві ЕХЛ-хвилі для окиснення Rh_4V^- спостерігаються лише при малих товщинах плівки. Форма ЕХЛ-кривої змінюється з кожним скануванням. Перший скан дає двогорбу криву з інтенсивним максимумом (~ 5 у.о.) при $\sim 1,2$ В, що зумовлено окисненням «свіжого» ТФБН поблизу поверхні. Починаючи з другого скану, інтенсивність різко падає внаслідок утворення пасивуючих продуктів окиснення. Наступні цикли (3–6) демонструють поступове відновлення ЕХЛ-сигналу зі зміщенням піку до вищих потенціалів ($\sim 1,5$ – $1,7$ В) – ця емісія зумовлена переважно люмінесценцією продуктів електрополімеризації ТФБН. Після досягнення стабільного рівня інтенсивність поступово знижується через вичерпання активних центрів. Ці криві мають вузький характер і знаходяться в області потенціалів електролізу води. З кожним циклом електролізу форма

першого сканування не повторюється, оскільки утворюються продукти окиснення Ph_4BNa – біфеніл та продукти його електрополімеризації, які можуть проявляти самолюмінесценцію та сенсibilізувати люмінофор [144]. На вкладеному графіку вказано залежність максимуму ЕХЛ від черговості сканування.

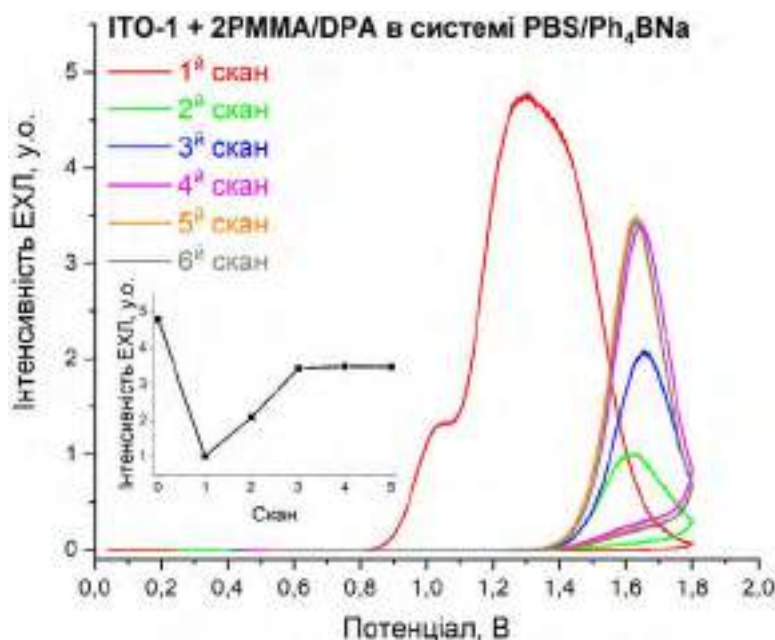


Рисунок 2.21. Графік ЕХЛ для сенсора на основі двошарової плівки ПММА/ДФА Y-типу для 0,6 ммоль/л розчину Ph_4BNa у середовищі фосфатного буферу (0,2 моль/л), при швидкості сканування 100 мВ/с.

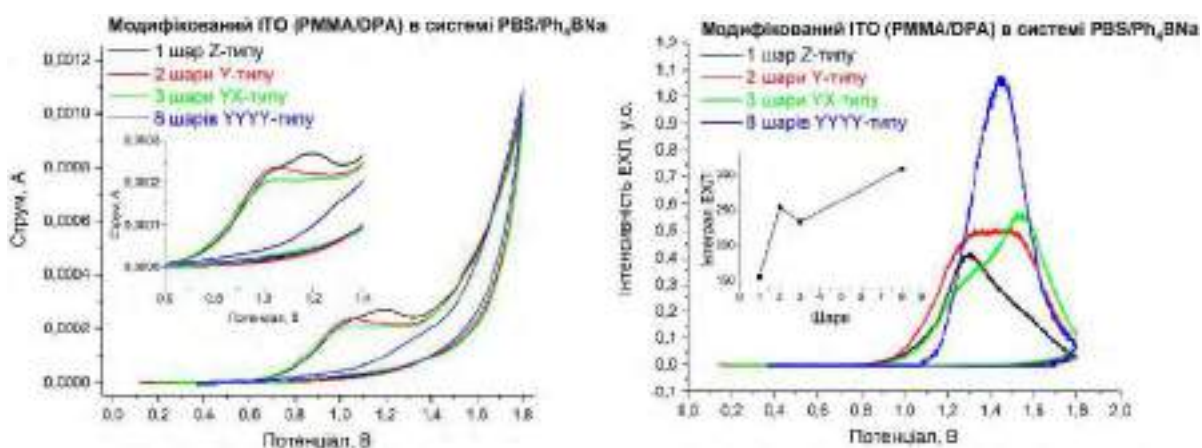


Рисунок 2.22. Графіки CVAM (зліва) та ЕХЛ (справа) для сенсорів на основі одношарової Z-типу, двошарової Y-типу, тришарової XY-типу, восьмишарової 4Y-типу плівки ПММА/ДФА для 0,67 ммоль/л розчину Ph_4BNa у середовищі фосфатного буферу (0,2 моль/л), при швидкості сканування 100 мВ/с.

На рис. 2.22 представлено ЕХЛ-сигнали та вольтамперограми для одношарових Z-типу, двошарових Y-типу, тришарових YX-типу та восьмишарових YYYU-типу плівок ПММА/ДФА в розчині 0,67 ммоль/л Ph₄BNa. На вольтамперограмах спостерігається характерна хвиля окиснення ТФБН (деталізована на вкладеному графіку), максимум якої зміщується до нижчих потенціалів зі збільшенням кількості шарів (від ~1,2 В для одношарової Z до ~1,0 В для двошарової Y) з одночасним ослабленням інтенсивності. Для восьмишарової плівки ця хвиля повністю зникає внаслідок пасивації поверхні. Форми ЕХЛ-кривих змінюються залежно від кількості шарів та типу плівки. Характерно, що одношарова Z-плівка демонструє різкий пік з подальшим повільним спадом (довгий «хвіст»), тоді як тришарова YX-плівка, навпаки, має пологий початок з наступним піком та різким спадом. Ця різниця зумовлена двома факторами: (1) орієнтацією молекул ДФА відносно поверхні – у Z-типі люмінофор знаходиться безпосередньо на межі електрод–плівка, що забезпечує швидке збудження при досягненні потенціалу окиснення ТФБН; у YX-типі зовнішній X-шар екранує люмінофор від розчину, через що радикали ТФБН мають дифундувати через плівку до молекул ДФА; (2) товщиною плівки – тонший моношар забезпечує наскрізну дифузію радикалів (тривалий хвіст), тоді як у тришаровій плівці обмежена зона дифузії зумовлює різкий спад сигналу після вичерпання локального запасу радикалів. Найширшу ЕХЛ-криву з найбільшою інтегральною інтенсивністю серед плівок малої товщини демонструє двошарова Y-плівка. Хоча восьмишарова YYYU-плівка має найвищий піковий сигнал, з урахуванням значної пасивації поверхні (зникнення хвилі окиснення ТФБН на ЦВА) та обмеженої відтворюваності, оптимальною для сенсорного застосування є двошарова Y-плівка, що забезпечує баланс між інтенсивністю сигналу та електрохімічною активністю. Восьмишарові плівки дають пік, що зміщений на ~200 мВ до вищих потенціалів і має вузьку симетричну форму. Ці результати підтверджують, що товщина та орієнтація плівки впливають на електрохімічні процеси та форму ЕХЛ-сигналу, що узгоджується з літературними даними [131]. Як показано в дослідженнях ЛБ плівок для ЕХЛ [140], збудження люмінофору залежить від орієнтації молекул у плівці,

тому форма ЕХЛ може змінюватися залежно від розміщення ДФА. Дані АСМ показують, що зі збільшенням кількості шарів утворюються агломерації люмінофору, що може впливати на локальний розподіл радикалів ТФБН та ефективність переносу енергії до люмінофору. Молекули ДФА, завдяки протяжній π -системі ароматичних кілець, схильні до π - π стекінгу, що може призводити до утворення ексимерів зі зміненими енергетичними рівнями та впливати на спектральні характеристики емісії (див. підрозділ 2.2.3). Порівняння нових та старих електродів показує, що нові електроди мають кращу провідну поверхню (Додаток А.7). Форма ЕХЛ-сигналу відрізняється, що може бути зумовлено різним станом поверхні ІТО та, відповідно, різною кінетикою електрохімічного перетворення ТФБН. Тож необхідно враховувати цей факт у подальших дослідженнях.

2.2.7. Дослідження аналітичних властивостей системи «ТФБН + ДФА»

Після дослідження ЕХЛ-властивостей сенсорів (підрозділ 2.2.6) було проведено перевірку аналітичних можливостей системи. Методика аналітичних досліджень базується на роботі [145]. Кількість значущих цифр для об'ємів визначено відповідно до точності піпет-дозаторів. Деталізовані графіки наведено в Додатку А.8.

Як видно з рис. 2.23 та 2.24, залежність інтенсивності ЕХЛ-сигналу від концентрації ТФБН у логарифмічних координатах ($pI = -\lg I$ від $pC = -\lg C$) має лінійний характер, що підтверджується високим коефіцієнтом детермінації ($R^2 > 0,98$) для всіх досліджених типів плівок. Параметри градувальних залежностей наведено в таблиці 2.6. Кутовий коефіцієнт (аналітична чутливість) для всіх трьох типів плівок становить 0,40–0,42 і перекривається в межах довірчих інтервалів (спільний діапазон 0,40–0,44), хоча спостерігається незначний тренд зростання зі збільшенням кількості шарів.

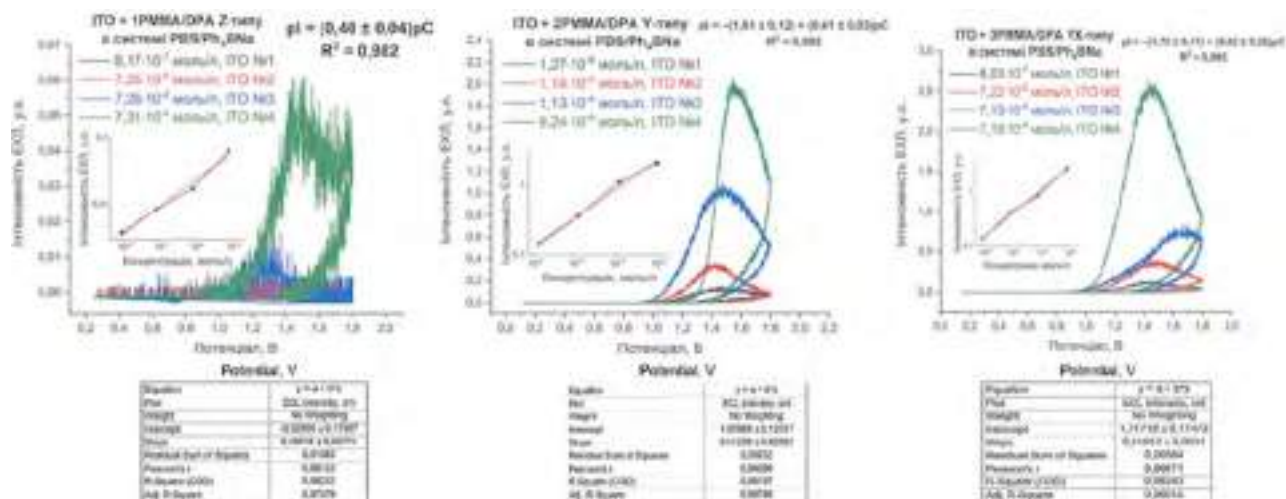


Рисунок 2.23. ЕХЛ сигнали плівок різної товщини (1, 2 та 3) в градувальних розчинах ТФБН. На вкладених графіках наведено залежності інтенсивності світла від концентрації ТФБН. Використовується від'ємні значення логарифму світла та концентрації ($-\lg I$ та $-\lg C$ відповідно).

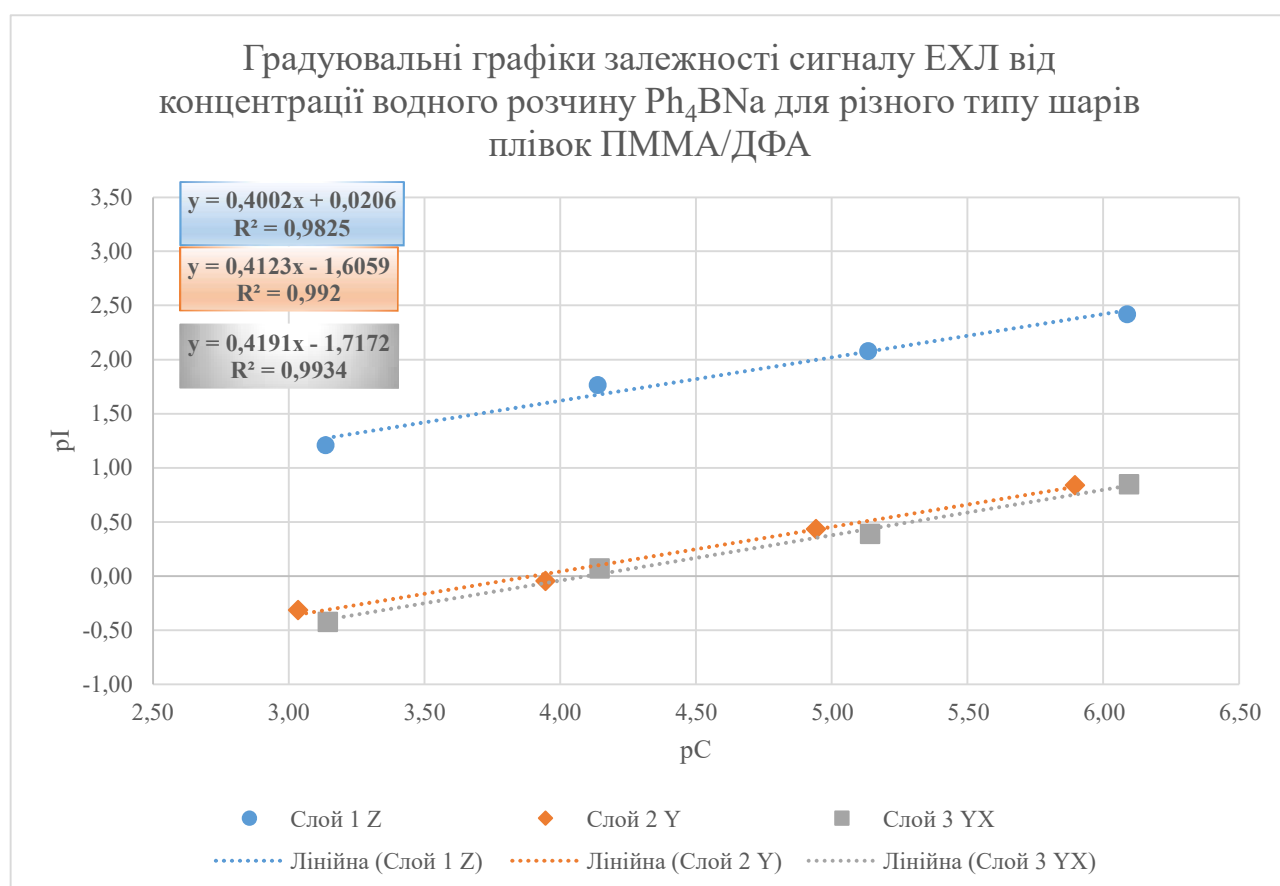


Рисунок 2.24. Градувальний графік залежності інтенсивності світла від концентрації ТФБН для різних типів плівок. Використовується від'ємні значення логарифму світла та концентрації ($-\lg I$ та $-\lg C$ відповідно).

Це свідчить про те, що механізм генерації ЕХЛ-сигналу залишається загалом однаковим незалежно від товщини плівки. Водночас абсолютна інтенсивність ЕХЛ-сигналу при однакових концентраціях суттєво зростає зі збільшенням кількості шарів, що визначається вільним членом градуовальної залежності: для одношарової Z-плівки він статистично нерозрізняваний від нуля, тоді як для двошарової Y та тришарової YX становить $-1,61$ та $-1,72$ відповідно. Фізичний зміст цього зростання полягає у збільшенні кількості іммобілізованого люмінофору (ДФА) у плівці: більша кількість молекул-емітерів забезпечує інтенсивніший ЕХЛ-відгук при однаковому рівні збудження сореагентом. Це є вкрай важливим для реєстрації низьких концентрацій, оскільки вищий абсолютний сигнал краще відрізняється від рівня шуму. Проте збільшення кількості шарів одночасно призводить до зростання пасивації електродної поверхні (підрозділ 2.2.6), що обмежує електрохімічну активність сенсора. Таким чином, вибір оптимальної товщини плівки є компромісом між інтенсивністю аналітичного сигналу та збереженням електрохімічної активності, що підтверджує вибір двошарової Y-плівки як оптимальної конфігурації.

Таблиця 2.6. Рівняння градуовальної залежності для електродів з різним числом нанесених плівок.

Кількість шарів	Тип плівки	Рівняння $pI = a + b \text{ pC}$	R ²
1	Z	$(0,40 \pm 0,04) \text{ pC}$	0,982
2	Y	$-(1,61 \pm 0,12) + (0,41 \pm 0,03) \text{ pC}$	0,992
3	YX	$-(1,72 \pm 0,11) + (0,42 \pm 0,02) \text{ pC}$	0,993

2.2.8. Виявлення специфічного впливу катіону Li^+ на ЕХЛ 9,10-дифенілантрацену.

Встановлено, що сенсор на основі ПММА/ДФА не дає ЕХЛ-сигналу з трипропіламіном (ТПА) – одним із найбільш поширених сореагентів. Водночас фонові вимірювання розчину перхлорату літію виявили наявність інтенсивного ЕХЛ-сигналу, що значно перевищував рівень шуму. Додавання ТПА значно

знизило інтенсивність сигналу, змінило форму кривої та положення піку. Додаткове очищення перхлорату літію органічними розчинниками (толуолом) та використання реактивів різних кваліфікацій не призводило до зміни ЕХЛ-сигналу – він зберігався з високою інтенсивністю. Це свідчить про те, що спостережений ЕХЛ-сигнал не є артефактом забруднення реактиву, хоча толуол не є універсальним розчинником для всіх можливих домішок. Використання чистого електрода (без плівки ПММА/ДФА) призводить до зміни форми вольтамперограми (рис. 2.26). Це дозволяє стверджувати, що катіон Li^+ чинить специфічний вплив на ЕХЛ ДФА у водних середовищах. Специфічність підтверджується тим, що для перхлорату натрію (NaClO_4) аналогічного ЕХЛ-сигналу не спостерігалось. Порівняння з катіоном K^+ неможливе, оскільки тетрафенілборат калію (KBPh_4) є нерозчинним. Специфічність впливу Li^+ , яка не спостерігається для Na^+ , може бути пов'язана з його високою зарядовою щільністю та сильною Льюїсовою кислотністю, що сприяє координації з радикальними інтермедіатами ДФА ($\text{DPA}^{\bullet-}/\text{DPA}^{\bullet+}$) та модифікації подвійного електричного шару на межі електрод–розчин. Катіон Li^+ може безпосередньо стабілізувати радикальні форми люмінофору, сприяючи радикально-анігіляційному механізму генерації збудженого стану DPA^* навіть за відсутності класичного сореагента.

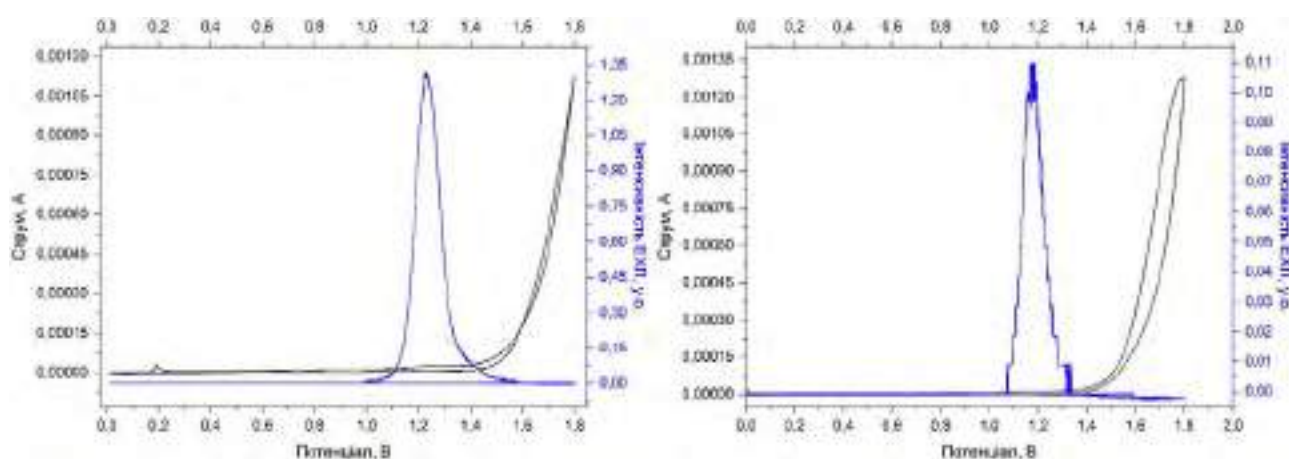


Рисунок 2.25. Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал водного розчину перхлорату літію. Порівняння двох електродів.

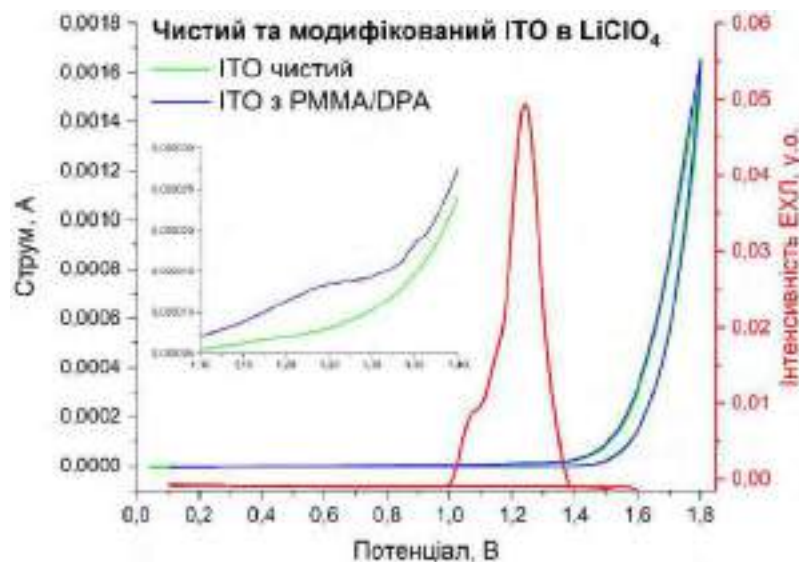


Рисунок 2.26. Порівняння вольтамперограми для розчину перхлорату літію з чистим електродом і електродом із плівками люмінофору, а також відповідний ЕХЛ сигнал.

Механізм впливу іонів Li^+ на ЕХЛ ДФА в тонких плівках потребує подальшого вивчення. Заміна катіону літію на натрій призводить до зникнення ЕХЛ-сигналу. Згідно з літературними даними, система ТПА/ДФА не генерує ЕХЛ-сигналу, оскільки енергія, що вивільнюється при окисненні ТПА, є недостатньою для збудження ДФА (енергія збудження ДФА $\sim 3,0$ еВ при емісії ~ 410 нм значно перевищує типову енергію реакції ТПА-радикалу $\sim 2,5$ еВ). Проте в системі $\text{LiClO}_4/\text{ТПА}/\text{ПММА}$ -ДФА спостерігається слабкий, але відтворюваний ЕХЛ-сигнал у діапазоні потенціалів, характерному для окиснення ТПА ($\sim 1,4$ – $1,8$ В). Цей сигнал суттєво відрізняється за потенціалом та формою від Li^+ -індукованого ЕХЛ (рис. 2.25), що вказує на інший механізм збудження. Зниження інтенсивності Li^+ -індукованого ЕХЛ при додаванні ТПА може бути зумовлене конкуренцією за окисні еквіваленти на електроді або гасінням збудженого стану DPA^* продуктами окиснення ТПА. Природа слабого ЕХЛ-сигналу в системі $\text{LiClO}_4/\text{ТПА}$ залишається відкритим питанням для подальших досліджень. На рис. 2.27 ЕХЛ-сигнал (синій) має сходинкоподібну форму, що зумовлено особливостями цифрово-аналогового перетворення сигналу приладом.

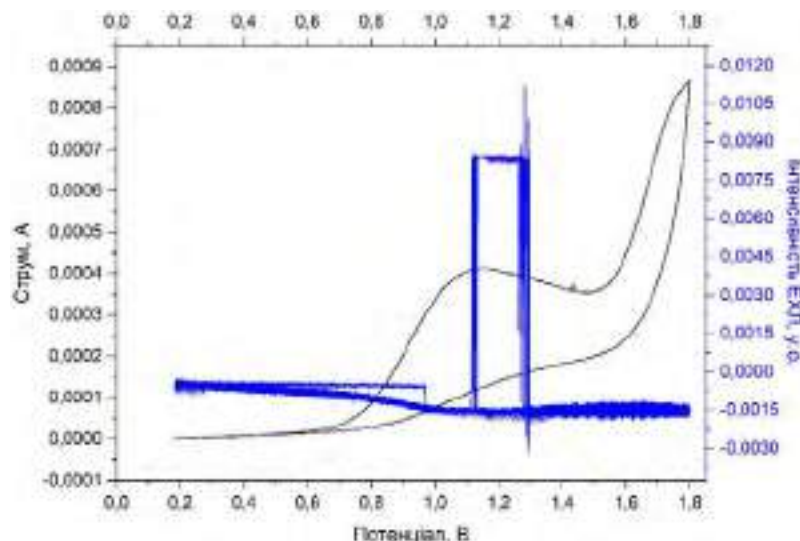


Рисунок 2.27. Вольтамперограма й EXЛ–сигнал для $\text{LiClO}_4/\text{ТПА}$ й сенсора на основі 2 Y ПММА/ДФА.

Висновок до Розділу 2

1. Узагальнено результати експериментальних досліджень плівок Ленгмюра–Блоджетт, що дозволило встановити оптимальні умови формування сенсорних структур для EXЛ вимірювань.

2. Встановлено, що змочуваність поверхні електродів після нанесення ЛБ-плівок істотно змінюється, що свідчить про ефективну модифікацію міжфазного середовища та підтверджує контрольованість процесу перенесення плівок. Очікувана зміна змочуваності відповідає типу нанесення: для класичного амфіфілу HSt зміна кута становить $\sim 2\text{--}10^\circ$ для моношарів та сягає $\sim 30^\circ$ для багат шарових, тоді як для полімерної матриці ПММА орієнтація та зміна кута значною мірою визначаються природою підкладки (напівпровідник ІТО чи скло).

3. Доведено, що фотолюмінесцентні властивості сенсорів визначаються кількістю шарів ЛБ-плівки та умовами їх формування. Отримані результати підтвердили можливість регулювання інтенсивності випромінювання шляхом варіювання архітектури плівкових структур. Встановлено, що полімерна матриця ПММА забезпечує ефективнішу іммобілізацію люмінофорів порівняно з мономерною HSt, що проявляється у вищій фотостійкості та більшому сигналі

емісії. Батохромний зсув спектра люмінесценції при збільшенні кількості шарів свідчить про взаємодію люмінофору з молекулами полімеру. Релаксація плівки з часом сприяє посиленню люмінесцентного сигналу, що підтверджує динамічну природу структурних змін у твердофазному середовищі.

4. Встановлено методами атомно-силової мікроскопії закономірності формування морфології поверхні: від зернистих до більш однорідних наноструктур при збільшенні кількості шарів, що безпосередньо впливає на електрохімічні характеристики сенсорів. Морфологія плівок ПММА/ДФА суттєво залежить від стану електродної поверхні: на деградованих електродах спостерігається виражена зернистість при високій деталізації, тоді як на нових, активних поверхнях плівки мають більш гладкий характер з тенденцією до утворення кратерів при збільшенні кількості шарів.

5. Показано за даними циклічної вольтамперометрії, що нанесення ЛБ-плівок приводить до зміни електрохімічної активності поверхні, зокрема до зменшення шорсткості та стабілізації електродних процесів, що є ключовим для відтворюваності ЕХЛ-вимірювань. Нові, активні електроди демонструють вищу електронну провідність і кращу форму вольтамперограм, тоді як деградовані поверхні мають знижену активність. Нанесення плівки ПММА без люмінофора сприяє покращенню електронного переносу, тоді як присутність ДФА знижує активність. Збільшення кількості шарів у плівці веде до зниження електрохімічної чутливості.

6. Досліджено та оптимізовано умови проведення ЕХЛ-аналізу, що дозволило підвищити стабільність і відтворюваність сигналів. Встановлено, що плівки ДФА у матриці ПММА забезпечують інтенсивний ЕХЛ-сигнал при використанні тетрафенілборату натрію (ТФБН) як сореагента. Найвищу інтенсивність сигналу отримано для двошарових Y-типових плівок, тоді як збільшення товщини плівки призводить до зміщення піків та зниження чутливості. Орієнтація молекул ДФА та їх π -стекінг відіграють ключову роль у формуванні спектральних властивостей плівки.

7. Досліджено аналітичні властивості системи «ТФБН + ДФА» на ЛБ-плівках, для якої підтверджено лінійність залежності інтенсивності ЕХЛ-сигналу від концентрації аналіту в логарифмічних координатах із кутовим коефіцієнтом аналітичної чутливості 0,40–0,42 ($R^2 > 0,98$) незалежно від товщини плівки, що свідчить про перспективність використання даних структур у сенсорних застосуваннях.

8. Виявлено специфічний вплив катіону Li^+ на ЕХЛ 9,10-дифенілантрацену, що проявляється в генерації інтенсивного ЕХЛ-сигналу у водному середовищі без додавання класичних сореагентів (на відміну від іонів Na^+ , де такий ефект відсутній). Також показано, що стандартний сореагент ТПА не генерує ЕХЛ із ДФА, а його додавання до системи з літієм спричиняє гасіння специфічного «літієвого» сигналу. Це відкриває можливості для створення іон-селективних сенсорів на основі ЛБ-плівок.

РОЗДІЛ 3. ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНІ ПЕРІОДИЧНІ ПОВЕРХНЕВІ СТРУКТУРИ В ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

3.1. Теоретичні основи формування ЛППС

Лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури (ЛППС) – це самоорганізовані наноструктури, що виникають на поверхнях металів, напівпровідників, діелектриків і полімерів під дією імпульсного лазерного випромінювання. [146] Їхня періодичність лежить у суб- або близькохвильовому діапазоні. [147] Формування ЛППС базується на універсальних фізичних механізмах, незалежних від матеріалу, що забезпечує їхню ефективність у модифікації поверхні на нанорівні. [146], [148] Ключова перевага ЛППС – відсутність потреби в шаблонуванні: структури формуються безпосередньо під дією лазера, що спрощує процес і знижує витрати. [147] Метод забезпечує точну, безконтактну обробку поверхонь, що є перспективним для оптики, медицини, трибології та енергетики. [146] Зокрема, ЛППС сприяють підвищенню світлопоглинання в сонячних елементах, зменшенню тертя, покращенню біосумісності імплантатів. [149] Їх варіативність і мультидисциплінарний потенціал визначають актуальність для розвитку нанотехнологій. [148]

Перші спостереження ЛППС здійснив М. Бірнбаум у 1965 році на германії після опромінення рубіновим лазером. [146], [150] Спершу структури вважались побічним ефектом [149], однак подальші спостереження підтвердили їх фундаментальний характер. [148] Початкові гіпотези базувались на дифракції [151], пізніше – на інтерференції та плазмовій динаміці, що засвідчило еволюцію теоретичних моделей. Інтерес до ЛППС зріс із появою фемтосекундних лазерів, які забезпечують високоточну обробку [146]. Розвиток нанотехнологій та створення твердотільних фемтосекундних джерел, зокрема завдяки роботі лауреатів Нобелівської премії (Д. Стрікланд, Ж. Мур), активізували дослідження. [148], [150]

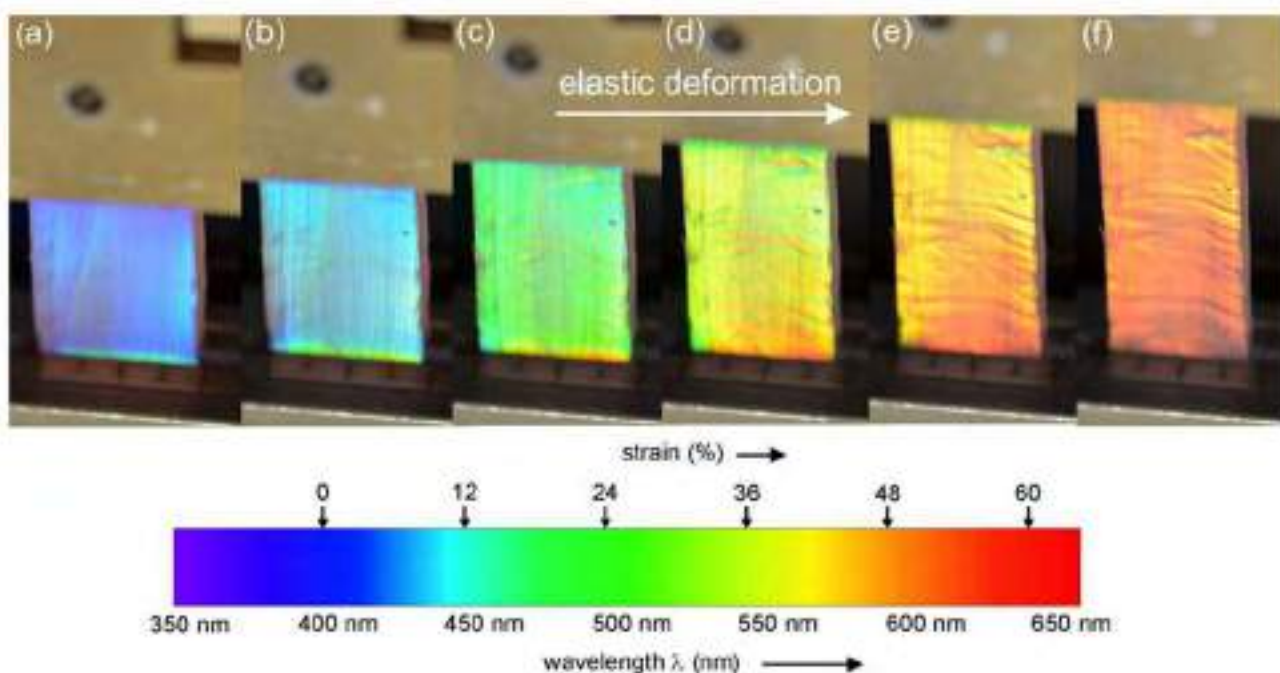


Рисунок 3.1. Фотоефекти ЛППС. Колаж фотографій, що візуалізують структурні кольори, отримані в результаті друку ЛППС на полівінілсилоксановому еластомері за допомогою лиття за моделями з нержавіючої сталі з покриттям LSFL-I (вгорі). Зображення взято з роботи [152].

Упродовж десятиліть було сформовано класифікацію ЛППС за просторовою періодичністю: ЛППС з низькою (LSFL) та високою (HSFL) просторовою частотою. [150], [153]

ЛППС низької просторової частоти (LSFL) зазвичай мають періодичність (Λ), яка близька до довжини хвилі лазера ($\Lambda \approx \lambda$) або трохи менша, зазвичай потрапляючи в діапазон $0,5\lambda < \Lambda < \lambda$. [150], [153] На металевих і напівпровідникових матеріалах орієнтація LSFL зазвичай перпендикулярна до поляризації лінійно поляризованого лазерного променя – LSFL типу I. За певних умов можна також спостерігати LSFL, орієнтовані паралельно поляризації лазера, що відноситься до LSFL типу II. [149] Формування LSFL часто відбувається при вищих лазерних потоках порівняно з умовами, необхідними для утворення високочастотних ЛППС (HSFL).

HSFL характеризуються значно меншою періодичністю (Λ), яка зазвичай є значно меншою за довжину хвилі лазера ($\Lambda < \lambda/2$, часто $\Lambda \ll \lambda$). У деяких випадках

період HSFL може бути на рівні половини довжини хвилі лазера, а також були зафіксовані періоди менше 100 нм. [150], [153] Їх орієнтація може бути як паралельною, так і перпендикулярною до поляризації випромінювання, залежно від матеріалу і параметрів лазера. Такі структури формуються при нижчих потоках та/або за більшої кількості імпульсів. За умов низького лазерного потоку, HSFL зазвичай орієнтуються паралельно до поляризації лазера. [154]

Окрім LSFL та HSFL, існують й інші типи ЛППС. Надхвильові структури (SWPSS) мають періоди, що перевищують довжину хвилі випромінювання. [155] Великі ЛППС (LLIPSS), з періодами до десяти разів більшими за λ , формуються під дією пікосекундних імпульсів. [153] Термохімічні ЛППС (TLIPSS) виникають внаслідок окиснення під дією локального нагріву і орієнтовані паралельно до поляризації випромінювання. [156]

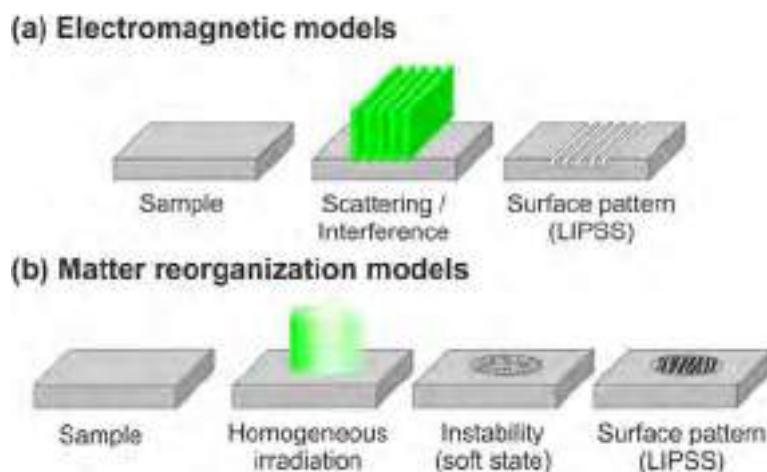


Рисунок 3.2. Фундаментальні процеси, що відбуваються при формуванні ЛППС відповідно до а) електромагнітних моделей і б) моделей реорганізації матерії. Взято з роботи [157] та [158].

Різноманіття типів ЛППС свідчить про складність лазерно-матеріальної взаємодії, а також про можливість керованого формування поверхневих структур шляхом варіювання параметрів випромінювання (потужність, тривалість, частота) та властивостей матеріалу.

3.1.1. Вплив параметрів лазера та матеріалу

Характеристики ЛППС істотно залежать від параметрів лазерного випромінювання, які можна точно регулювати для досягнення заданих морфологічних і фізичних властивостей. Одним із ключових параметрів є довжина хвилі лазера (λ), що визначає періодичність LSFL та корелює з довжиною хвилі опромінення. Вона впливає на глибину поглинання, передачу енергії та фотонну енергію, що визначає механізми утворення й модифікації матеріалу. [150] Наприклад, фемтосекундні імпульси в ІЧ-діапазоні можуть формувати ЛППС із різною кристалічністю та деформацією навіть на одному матеріалі, як-от кремній. [159] Це підкреслює роль інтерференції хвиль, де λ визначає масштабність структури та енергію фотонів, що впливають на механізми формування.

Флюенс (енергія на одиницю площі) критично впливає на тип ЛППС: при низьких значеннях утворюються HSFL, при вищих – LSFL. [154] Перевищення оптимального діапазону спричиняє абляцію або втрату впорядкованості. [149] Щільність енергії визначає ступінь збудження, плавлення та абляції, активуючи відповідні механізми.

Тривалість імпульсу також визначає режим формування: ультракороткі імпульси (фемто-, пікосекундні) забезпечують високу роздільність завдяки обмеженому тепловому впливу [146], тоді як наносекундне опромінення теж може спричинити утворення ЛППС. Тривалість імпульсу впливає на кристалічність і точність структурування: короткі імпульси сприяють мінімальній тепловій дифузії, тоді як довші – можуть викликати фазові перетворення, зокрема полікристалізацію. [160]

Частота повторення імпульсів визначає теплове накопичення: тривалі інтервали сприяють релаксації, висока частота – перегріву. [150] Поляризація лазера задає орієнтацію ЛППС: LSFL зазвичай перпендикулярні до напрямку лінійної поляризації. Варіація типу поляризації (лінійна, кругова, еліптична) дозволяє формувати складні наноформи, зокрема трикутні або сферичні. Це свідчить про високу керованість морфології за допомогою оптичних параметрів.

Окрім параметрів лазера, важливу роль відіграють властивості матеріалу. ЛППС можуть формуватися на металах, напівпровідниках, діелектриках і полімерних системах [146], [149], [150], [161], що засвідчує універсальність методу. Водночас морфологія, періодичність і оптимальні режими опромінення залежать від типу матеріалу. Це зумовлює потребу в ґрунтовному аналізі його оптичних, теплових та електронних характеристик для ефективного налаштування режимів обробки. Оптичні властивості, зокрема діелектрична проникність, показник заломлення та коефіцієнт поглинання, визначають ефективність взаємодії з лазером. [149] Під час імпульсного опромінення важливо враховувати тимчасові зміни, зокрема генерацію електронної плазми, яка впливає на динаміку формування. [154] Термічні характеристики – теплопровідність, температура плавлення, теплоємність – контролюють теплову дифузію, плавлення та затвердіння. [160] Матеріали з нижчою теплопровідністю демонструють більшу регулярність структур [149], що актуалізує тепловий менеджмент, особливо за високої частоти або тривалих імпульсів. Початкові поверхневі властивості, як-от шорсткість, оксидні шари чи забруднення, впливають на ініціацію ЛППС. Наприклад, оксид, сформований до або під час опромінення, може змінювати механізми структурування, що зумовлює потребу в ретельній підготовці зразків. [146]

3.1.2. Застосування ЛППС

Здатність ЛППС точно змінювати нанотопографію поверхні відкриває широкі перспективи їх застосування в науці, техніці та промисловості завдяки унікальним оптичним, механічним, хімічним і біологічним властивостям. Розглянемо основні напрями їх використання, зокрема в електрохімії.

Одним із ключових застосувань ЛППС є оптика. Завдяки просторовим періодам LSFL, що відповідають довжинам хвиль видимого світла, вони функціонують як дифракційні решітки, спричиняючи структурне забарвлення поверхні. Ефективність дифракції може сягати 40% [147], [162], що дозволяє

створювати довговічні кольорові покриття на металах (Al, Au, Pt) як екологічну альтернативу пігментам. [147] Контроль лазерних параметрів дає змогу варіювати періодичність ЛППС і отримувати різні кольори. [163] Такі структури застосовують для голограм, кольорового маркування, захисту монет від підробки [147] та формування складних візерунків, зокрема портретів [164].

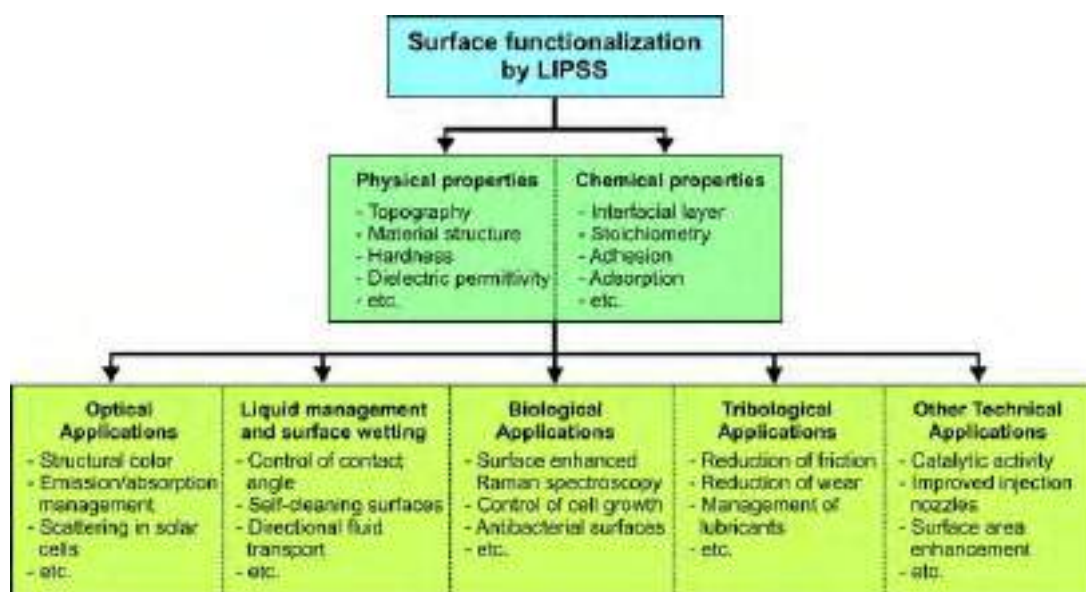


Рисунок 3.3. Огляд різних застосувань ЛППС. Зображення взято з роботи [147].

3.1.2.1. Використання в оптиці, медицині, трибології та біоміметичних технологіях.

Окрім забарвлення, ЛППС покращують оптичні властивості матеріалів. Збільшення ефективної площі поверхні підвищує світлопоглинання, що згідно з законом Кірхгофа, збільшує теплове випромінювання. Наприклад, обробка вольфрамових ниток ЛППС підвищує їхнє випромінювання у видимому діапазоні втричі. [165] Наноструктури також керують поляризацією світла, дозволяючи створювати поляризаційні елементи та пристрої оптичної модуляції., [147] У медицині ЛППС використовують для створення антибактеріальних поверхонь імплантатів. [149] Нанотопографія знижує адгезію бактерій і утворення біоплівки: пригнічується ріст *Escherichia coli* на 30–43% [166], зменшується адгезія

Staphylococcus aureus на титанових зразках. ЛППС також сприяють osteointegraції, стимулюючи адгезію та проліферацію остеобластів. [149]

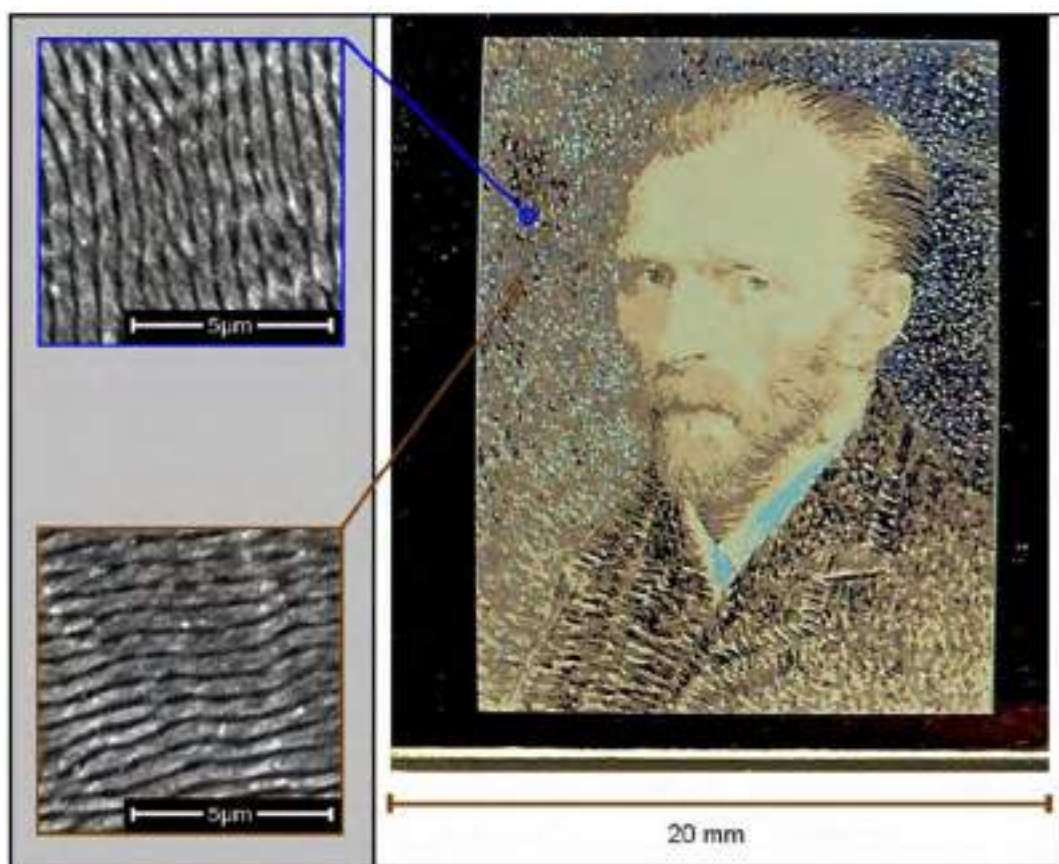


Рисунок 3.4. Кольорові ефекти ЛППС. Праворуч, приклад кольорових ефектів, отриманих контрольованими наноструктурами з фемтосекундною лазерною ланцюгом на зразку нержавіючої сталі 316L, зліва, SEM X6000 зображень контрольованих наноструктур, позначених двома різними орієнтаціями. Зображення взято з роботи [164].

У спектроскопії раманівського розсіювання з покращеною поверхнею (SERS) ЛППС забезпечують підсилення сигналу до 10^9 при нанесенні наночастинок срібла або золота [154], що дозволяє виявляти окремі молекули. Це відкриває перспективи для діагностики, моніторингу довкілля та біомедицини. У трибології ЛППС зменшують тертя та знос металевих поверхонь: на титанових зразках коефіцієнт тертя знижується більш ніж удвічі [167]. Геометрію структур адаптують до умов експлуатації, що забезпечує універсальність. Взаємодія з мастильними добавками

покращує змащення, а ЛППС на мікроканавках підвищують міцність зчеплення з полімерними сумішами в 3,3 рази. [168] Водночас у деяких випадках бажане зменшення адгезії, наприклад, для антиобростальних або самоочисних поверхонь. Хвилясті структури на ПЕТ-плівках демонструють антиадгезивні властивості. [169] Комбінування наноструктур з мікрорельєфом підвищує зносостійкість у промисловості. [167]

ЛППС дають змогу точно регулювати змочуваність поверхонь – від супергідрофобних (кут $>150^\circ$) до супергідрофільних (кут $\approx 0^\circ$). Супергідрофобні поверхні самоочищаються, знижують зледеніння та гідродинамічний опір, а супергідрофільні – ефективні в мікрофлюїдних системах і теплопередачі. Особливо перспективні поверхні з підводною суперолеофобністю для розділення нафтоводяних сумішей, а динамічне регулювання змочуваності досягається шляхом зміни хімічного складу або умов середовища: витримання в CO_2 підвищує гідрофобність, кип'ятіння – знижує її. [163]

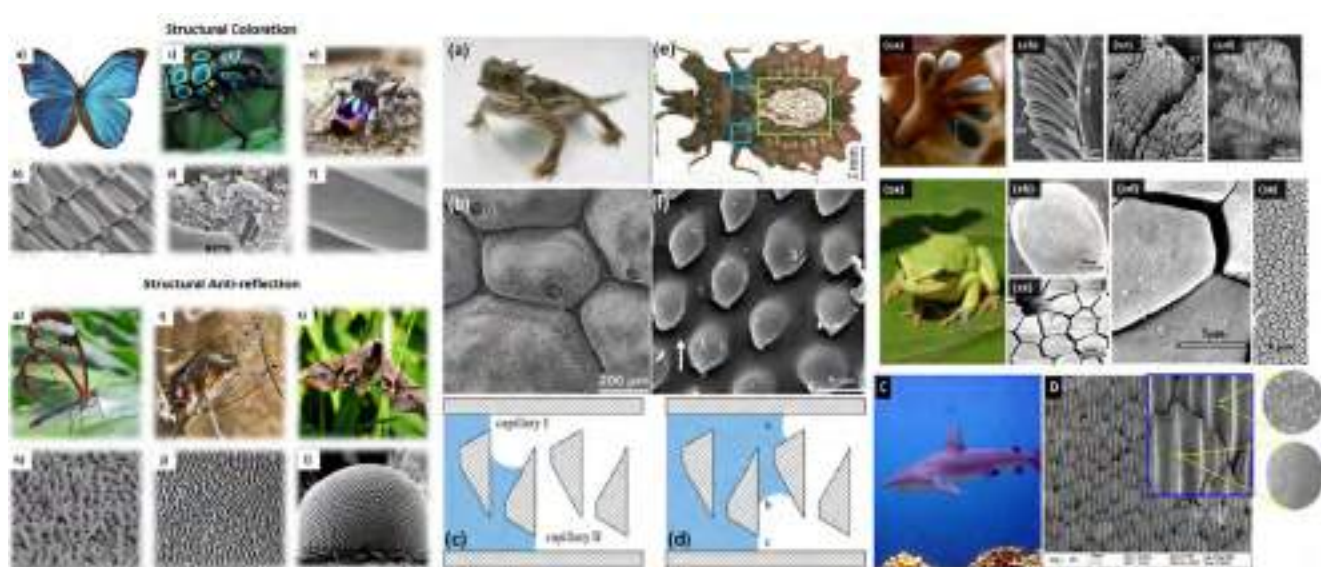


Рисунок 3.5. Біоміметичні застосування ЛППС. Включають природні приклади, де наноструктури забезпечують функціональність: структурне забарвлення (метелик Морфо, павук павич), антиблік (скляний метелик, моль), керування рідиною (ящірка *Phrynosoma*, клоп *Dysodius*), адгезію (гекон, *Nyla*

arborea) та гідродинаміку (галапагоська акула). Зображення є компіляцією зображень з роботи [169].

Інноваційним напрямом є створення біоміметичних поверхонь, що відтворюють функції природних об'єктів. [163] Наприклад, ефект лотоса забезпечує супергідрофобність і самоочищення. Інші біоміметичні реалізації включають створення протиожеледних поверхонь, натхнених природними антиобмерзальними механізмами рослин, що дозволяє зменшити використання хімічних реагентів, а перспективним є також розроблення поверхонь для збору й транспортування вологи, подібних до тих, що використовують ящірки, здатні збирати вологу з навколишнього середовища, а також короїдні клопи, які використовують структуровані поверхні для спрямованого збору води [170]. ЛППС дозволяють формувати структури для керування рідинним транспортом. Імітація адгезивних властивостей лап геконів або павуків-крибелатів відкриває можливості створення поверхонь з контрольованою адгезією. Дослідження структур на крилах комах свідчать про потенціал ЛППС для оптоелектроніки та керування оптичними характеристиками матеріалів. [169]

3.1.2.2. Застосування в електрохімічних дослідженнях та в сонячній енергетиці.

ЛППС демонструють високий потенціал у підвищенні ефективності електродів для електролізу води – ключової технології отримання водню. Зокрема, на нікелевих електродах вони збільшують ефективність HER на 45% завдяки зростанню електрохімічно активної площі та оптимізації газоутворення, що знижує перенапругу. [171] У електрохімічному синтезі газів ЛППС сприяють зростанню катодної щільності струму на мідних катодах [172] та зменшенню надпотенціалу HER на нікелі на 22% [173]. літєвих акумуляторах структуровані візерунки на струмоприймачах покращують контакт з активним матеріалом, підвищуючи продуктивність і ресурс (Laser4Surf). Збільшення питомої площі після лазерної обробки активує каталітичні властивості: на платинових електродах кількість

активних центрів зростає у 1,5–1000 разів. [174] У сенсориці ЛППС знижують питомий опір і напругу пробою наноструктурованого Si, а зразки TiO_2/Au демонструють удвічі вищу чутливість до H_2 порівняно з NiO/Au . [175]

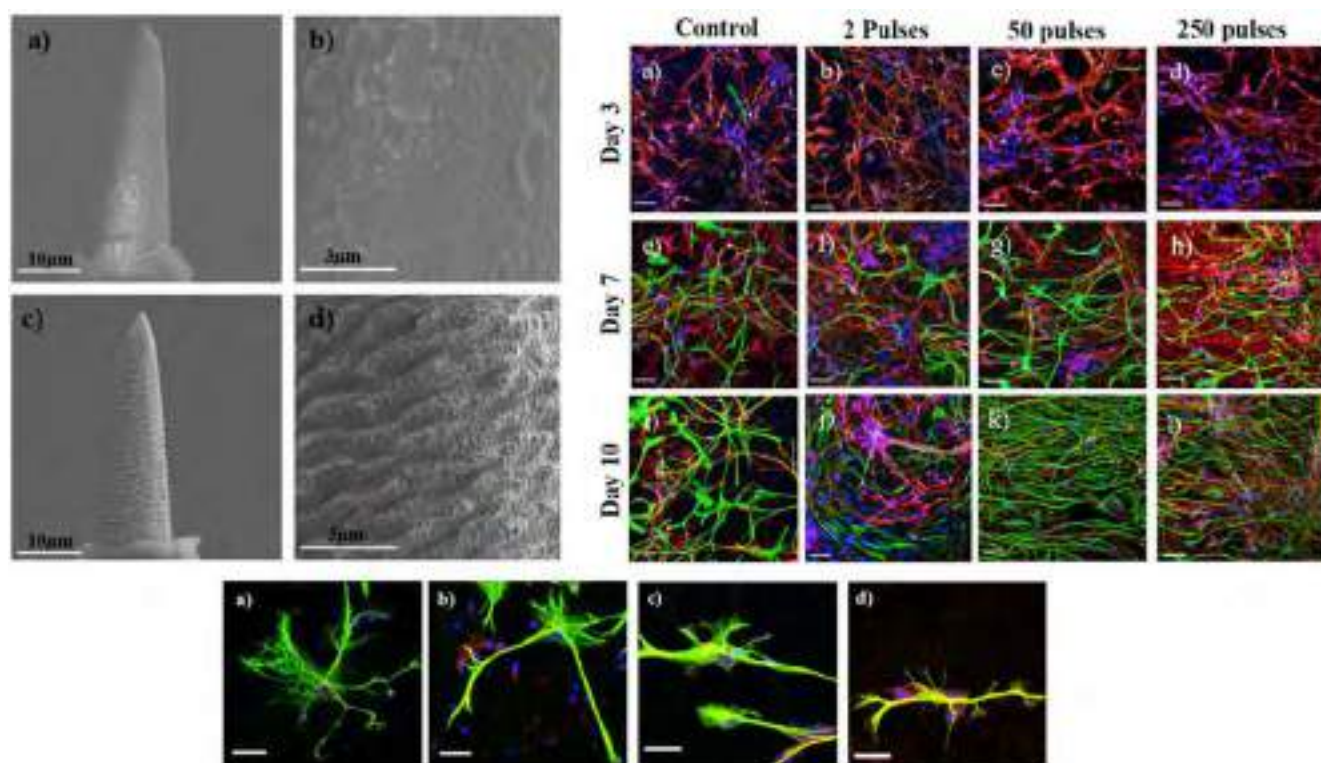


Рисунок 3.6. ЛППС на нейроелектродах. Зображення демонструє модифіковані нейроелектроди Pt/Ir з ЛППС та еталонні (ліва частина), динаміку росту невриту і вирівнювання нейронів E14, маркованих β -тубуліном III (нейрони – червоним, астроцити – зеленим; права частина), а також експресію паксиліну в клітинах E17 (спайки – червоним, астроцити – зеленим; нижня частина). Композиція створена на основі зображень з роботи [176].

У медицині ЛППС покращують характеристики нейроелектродів, імплантованих у мозок. Основні проблеми – низьке співвідношення сигнал/шум та гліоз – долаються завдяки лазерній модифікації, яка вирівнює клітини, модулює експресію іонних каналів, зменшує гліоз і покращує електрохімічні властивості. [176] Електроди демонструють знижений імпеданс, покращений перенос заряду та збільшення електроактивної площі в 21 раз.

У сфері енергетики ЛППС застосовують для покращення виробництва та зберігання енергії. У сонячних елементах вони створюють субхвильову шорсткість, що покращує поглинання світла, узгоджує показник заломлення та оптимізує проходження крізь фотоактивний шар. Селективні поглиначі з ЛППС мають високу абсорбцію при мінімальному тепловому випромінюванні. [147] У тонкоплівкових фотоелементах ЛППС текстурують прозорі провідні шари, зокрема ІТО-електроди. Після лазерної обробки (400–1000 нм) середнє повне та дифузне пропускання зростає до 10,7% і 1900% відповідно. [177] У діапазоні 500–550 нм сумарне пропускання досягає 90%, що відповідає характеристикам високоякісного скла. Покращення зумовлене частковим видаленням оксидного шару та формуванням наноструктур з періодом $< \lambda$, що знижує ефективний показник заломлення. Багатопорядкова дифракція підвищує дифузне пропускання. У ІТО-плівках виявлено електричну ізоляцію між гребенями, що спричиняє анізотропію опору – корисну для регуляції йонного транспорту в літій-іонних електролітах. Для FTO-електродів зростання пропускання становить до 5% і 500% відповідно, без анізотропного ефекту [178].

Сонячні елементи з ЛППС на ІТО-електродах із плівкою PEDOT:PSS та сумішшю P3HT:PC71BM демонструють генерацію фотоструму, підтверджуючи сумісність ЛППС з органічними структурами. [147] Впровадження ЛППС забезпечує зростання ефективності перетворення енергії та щільності струму короткого замикання на 14%. [179] Модифікація ІТО-електродів із боросилікатним склом формує електропровідні наноструктури, що покращують прозорість і хімічну стабільність до кислот. [147] Зафіксовано зміну опору нанодротів ІТО (15–73 кОм/мм) та зростання коефіцієнта пропускання в ІЧ-діапазоні (1200–2000 нм) з 21% до 60%. [180] Лазерна обробка струмозбиральних фольг для літій-іонних акумуляторів покращує адгезію, електричний контакт і механічне закріплення, знижуючи внутрішню напругу під час циклів заряд–розряд. [181]

3.1.3. Вплив на ЕХЛ

Аналіз впливу ЛППС на ЕХЛ-процеси дозволяє виокремити кілька ключових аспектів, пов'язаних із модифікацією електродної поверхні. Збільшення площі сприяє зростанню кількості активних центрів, пришвидшенню електронного обміну та взаємодії між сореагентом і люмінофором. Геометрія ЛППС формує локальні зони посиленого електричного поля, що активує радикалоутворення та окисні процеси. Структурні елементи, зокрема канавки, полегшують масоперенос, підтримуючи ефективність ЕХЛ.

Гострі піки та періодичність структури створюють «гарячі точки» з високою інтенсивністю поля, знижуючи енергію активації радикалів. FDTD підтверджує локальне підсилення поля, зумовлене морфологією, зокрема «пагорбоподібними» та решітчастими структурами. [161] Лазерно-індукована спектроскопія демонструє підвищену емісію та іонні струми на ЛППС, що свідчить про активне радикалоутворення. [182] Структурована поверхня змінює електронні властивості матеріалів, сприяючи появі нових енергетичних станів. У полімерних плівках ЛППС впливають на орієнтацію молекул, посилюючи структурний порядок і мобільність [183], аналогічні ефекти спостерігаються на мідних електродах [172]. ЕХЛ-ефективність визначається механізмами електронного тунелювання та дифузії. ЛППС зменшують ефективну відстань тунелювання, змінюючи енергетичні рівні та знижуючи бар'єр переносу. [184] Наприклад, золоті нанодропи з ЛППС демонструють посилення плазмонних резонансів, що покращує електронний транспорт. [185]

Періодичність структури індукує анізотропію провідності, формуючи переважні траєкторії для електронів. Локальні варіації потенціалу створюють електронні стани, які функціонують як «сходинки» для переносу, підвищуючи вибірковість реакцій. Модель Маркуса описує швидкість електронного переносу як (використано виведення формули з роботи [186]):

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ab}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (3.1)$$

де V_{ab} – електронний зв'язок між донором та акцептором, – енергія реорганізації, ΔG° – стандартна зміна вільної енергії. ЛППС може посилити збільшення через покращене орбітальне перекриття, зумовлене зменшеними міжфазними відстанями та модифікованими станами поверхні. Водночас, наноструктурування потенційно знижує λ завдяки зміні динаміки сольвації та геометрії оточення. Ці припущення частково підтверджуються експериментально. Дані циклічної вольтамперометрії демонструють збільшення пікових струмів і зміщення пікових потенціалів на модифікованих поверхнях, що свідчить про зростання швидкості електронного обміну та зміну кінетики процесу. Спектроскопія електрохімічного імпедансу підтверджує зменшення опору передачі заряду, що також вказує на покращену електронну провідність. [187]

Структури ЛППС впливають на конвекційно-дифузійні процеси поблизу електрода. Зважаючи на відомий вплив геометрії поверхні на масоперенос [188], подібне коригування можна очікувати і в системах з ЛППС. Локальне поле сприяє акумуляції йонів, дипольних молекул і радикалів. Знижена дифузія радикалів у зоні ЛППС має двоякий ефект: втрати енергії через дезактивацію або побічні реакції, а також підвищення виходу ЕХЛ завдяки зменшенню дифузійного шляху та збільшенню ймовірності зіткнення з люмінофором. Ефективність ЕХЛ залежить від балансу між втратами та передачею енергії, що визначається властивостями сореагентів. Радикали утворюються через серію реакцій, чутливих до рН, температури та інших параметрів; вплив ЛППС може як активувати, так і гальмувати їх генерацію. Періодичність ЛППС формує змінний ПЕШ: тонший на піках, товщий у канавках. Це змінює ємність електрода та локальну адсорбцію йонів. [187] Геометрія ЛППС впливає на архітектуру молекулярної плівки, орієнтацію люмінофорів та їхню упаковку. Електричне поле індукує дипольні моменти, що модулюють взаємодію молекул. У полімерних матрицях упаковка залежить від конформації макромолекул; у мономерних системах орієнтаційні ефекти значніші. Полярні мономерні можуть витіснити люмінофори з енергетично вигідних областей, знижуючи ефективність взаємодії у «гарячих точках».

Серед електрохімічних застосувань ЛППС особливу увагу привертають системи генерації палива, методологічно споріднені з ЕХЛ. У таких процесах радикали утворюються шляхом електро- та фотоелектрохімічного окиснення/відновлення, однак їх низька локальна концентрація обмежує кінетику реакцій. Одним із рішень є локалізація електричного поля на електроді, зокрема через орієнтацію зовнішніх полів на каталізаторі, що підвищує селективність навіть неполярних реакцій. Впорядковані наноструктури забезпечують контроль поверхневого транспорту, збільшуючи щільність струму до 2 разів. [189] ЛППС концентрують електричне поле навколо нанорельєфу, змінюючи розподіл молекул і йонів у межах подвійного електричного шару, що впливає на кінетику та термодинаміку реакцій за участю радикалів. Локалізація радикалів поблизу люмінофора-мішені зменшує дифузійну відстань, підвищуючи ефективність енергетичного переносу та квантовий вихід. Основні втрати ЕХЛ зумовлені побічними реакціями або деактивацією радикалів. У роботі [190] досліджено ЛППС на Pt/C і RuO₂ для електрохімічного утворення водню. Моделювання методом скінченних елементів показало, що викривлені ділянки поверхні формують гарячі точки, які сприяють дисоціації молекул води при нижчих потенціалах, активуючи утворення H⁺ та OH⁻. Інтенсивність гарячих точок залежить від геометрії ЛППС і параметрів наночастинок (НЧ): при негативній поляризації електрони концентруються поблизу ділянок з високою кривизною, де напруженість поля зростає в 1,18–5,58 разів порівняно з пласкою поверхнею. Додавання НЧ на гребені ЛППС посилює локалізацію поля, особливо при зменшенні їх розміру. Методом EDAX підтверджено, що щільність іонів K⁺ на електродах LPNF прямо пропорційна напруженості поля при потенціалі –1 В у 1,0 М КОН. Моделювання FEM демонструє просторовий розподіл поля навколо виступів і канавок ЛППС, з урахуванням та без НЧ. Напруженість поля змінюється залежно від розмірів структур і наявності НЧ, що підтверджує вплив геометрії на локалізацію поля. EDAX-вимірювання показують нерівномірний розподіл іонів K⁺ у зоні гребенів, зумовлений геометрією канавок і присутністю НЧ нікелю. Згідно з моделлю Гуї–Чепмена–Стерна, щільність сольватованих молекул води залежить

від розміру, заряду та рухливості йонів. Для ЛППС-модифікованих електродів спостерігається зростання густини струму та зниження перенапруги в різних середовищах, що свідчить про ефективність наноструктурування. [190]

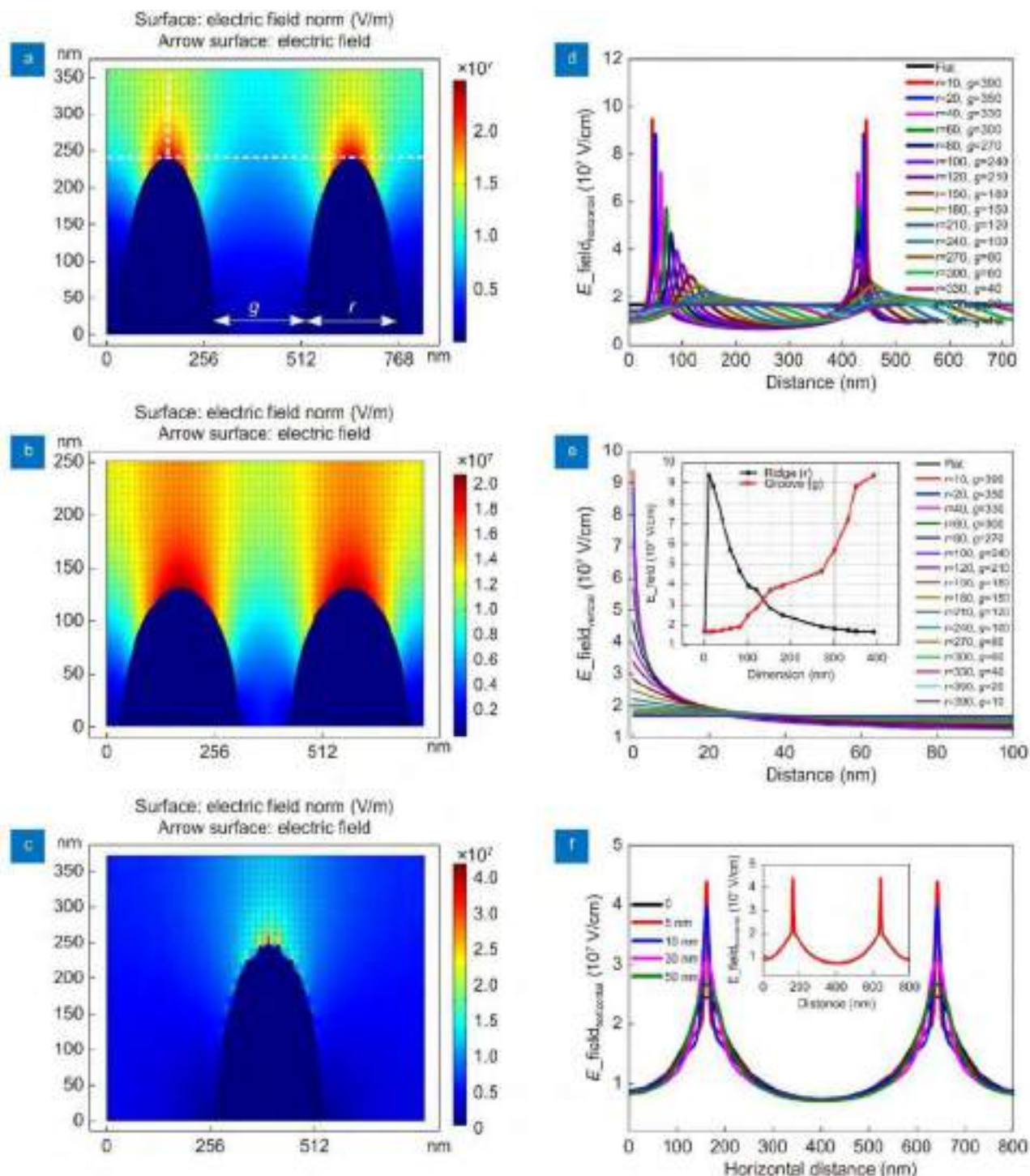


Рисунок 3.7. Ефекти ЛППС на електрохімію. Симуляція методом скінченних елементів (FEM) показує розподіл електричного поля навколо гребенів і борозен ЛППС зі зміщенням -1 В. Розглянуто конфігурації без наночастинок із

геометрією: (a) $g = 180$ нм, $r = 150$ нм, $h = 240$ нм; (b) $g = 100$ нм, $r = 240$ нм, $h = 125$ нм; та (c) з додаванням наночастинок 5 нм на гребені. Інтенсивність поля проаналізовано вздовж горизонтальної (d) та вертикальної (e) ліній (згідно з (a)), а також просторову зміну поля при наявності наночастинок різного розміру (f). Вставка до (e) демонструє залежність інтенсивності поля від розмірів гребенів і борозен. Зображення взято з роботи [190].

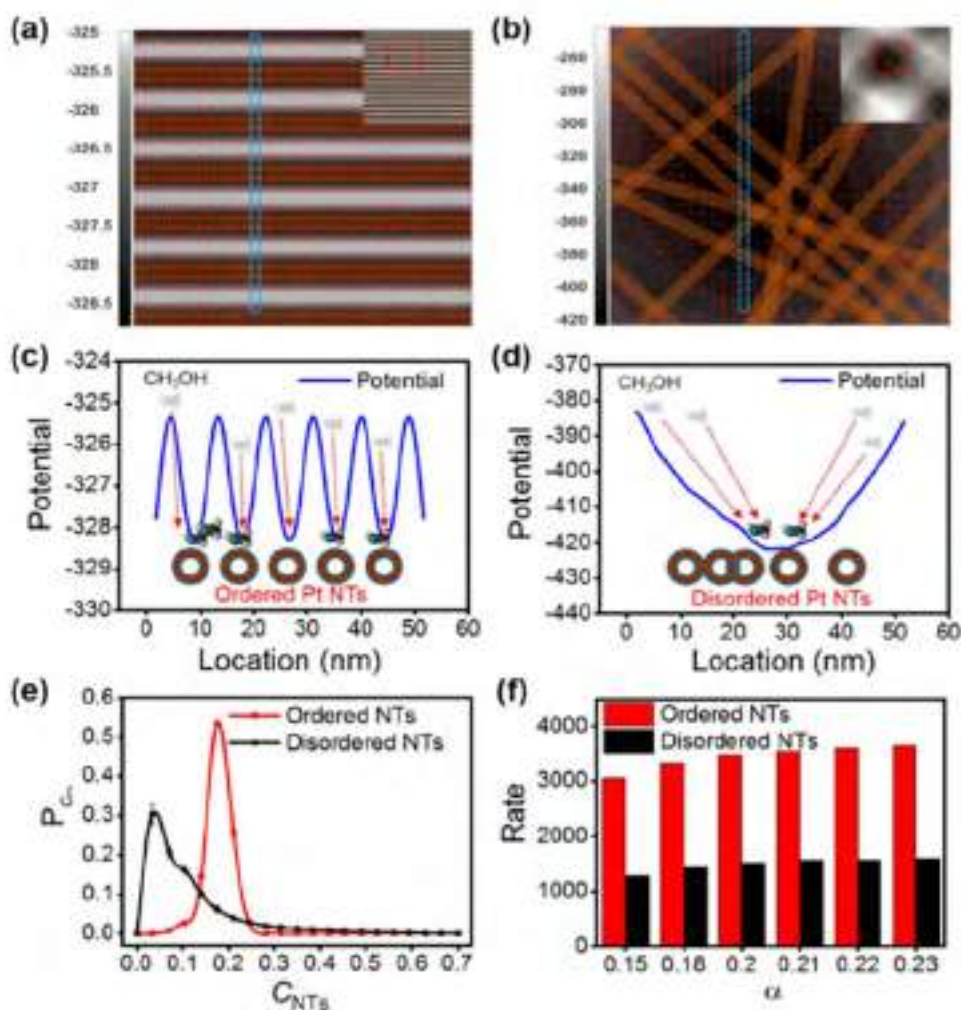


Рисунок 3.8. Вплив ЛППС на електрохімію. Зображення ілюструє вплив впорядкованості наночастинок Pt на градієнт потенціалу, масоперенос і каталітичну активність: у впорядкованих конфігураціях спостерігається спрямований градієнт потенціалу та масопереносу, вищий рівень концентрації метанолу на поверхні Pt і підвищена швидкість його окиснення при зміні параметра α . Усі дані наведено в безрозмірній формі. Зображення складене з матеріалів роботи [189].

Формування ЛППС змінює змочуваність поверхні та орієнтацію молекул води. У [189] показано, що періодичні (нелазерні) структури змінюють кінетику реакцій порівняно з хаотичними поверхнями через мікроелектричні поля, які регулюють потоки реагентів. Кінетична модель реакції-дифузії на основі функціоналу густини вільної енергії демонструє додаткову поляризацію молекул у полі періодичних структур. Потенціал впорядкованих візерунків формує періодичні долини, де локалізуються активні елементи. Натомість хаотичні поверхні створюють протяжні потенціальні ями, що спричиняє нерівномірний розподіл молекул. Візуалізація [352] показує, що метанол концентрується вздовж періодичних гребенів, тоді як на дезорганізованих НЧ – у локальних енергетичних ямах. Це знижує питомий вміст сорбованих молекул на одиницю площі. Таким чином, впорядковані наноструктури генерують мікроелектричне поле, що сприяє залученню молекул до активних зон через додаткову поляризацію, впливаючи на кінетику реакцій без зміни термодинаміки.

3.2. Експериментальні дослідження

3.2.1. Умови та методики проведення експерименту

Умови нанесення ЛППС на поверхню електродів описано в роботі [191], більш детальні відомості відображені в Додатку Б.1. ЛППС на електродах формували за допомогою фемтосекундного лазерного комплексу Pharos (1030 нм, 266 фс, з можливістю генерації гармонік 515 та 355 нм); траєкторію та параметри сканування задавали гальвосканером ScanCube14 (ПЗ LaserDesk), фокусування здійснювали F-theta лінзою ($f = 10,5$ см), а зразки позиціонували на моторизованому XYZ-столі. Потужність і однорідність випромінювання контролювали вимірювачем потужності та фотодетектором, енергію імпульсів регулювали атенуатором, а перед фокусуванням пучок проходив через поляризаційний модулятор ($\lambda/2$) та оптичний експандер. Електрохімічні та ЕХЛ дослідження проводили із використанням вимірювального комплексу «ЕЛАН-1», до складу

якого входили електрохімічна станція Autolab PGSTAT128N (Metrohm) у режимі потенціостата, фотопомножувач ФЕП-136 із фотокатодом SbNaKCs, джерело високої напруги Hamamatsu Model C9525, перетворювач струму в напругу (ПЧН) та світлонепроникна камера. Дегазацію електрохімічної комірки здійснювали аргоном (Messer). Триелектродна комірка включала: робочий електрод (скловугільний або сталевий диск діаметром 3 мм), електрод порівняння (шприцевий Ag/AgCl) та протиелектрод з платинової фольги. Електроди виготовляли самостійно: стрижні монтували в тефлонові втулки з різьбовим з'єднанням, які вкручували у корпус електродотримача з вмонтованим позолоченим пружинним контактом. Швидкість сканування становила 100 мВ/с.

Приготування розчинів базувалось на роботі [191], детальніший опис наведено в Додатку Б.2 Робочі розчини готували в етанолі шляхом послідовного розведення: ПВБ (10 мг/мл) змішували з люмінофором (ДФА або Ru(phen)) у співвідношеннях, що забезпечували концентрацію люмінофору 3,5–7,5 % (переважно 5 %) відносно мономеру; отриману суміш наносили на електрод (8 мкл) методом центрифугування при 2000 об/хв. Електрохімічну комірку заповнювали трьома порціями 0,1 М фосфатного буфера (по 990 мкл–1 мл), приготованого змішуванням рівних об'ємів 0,1 М Na_2HPO_4 та $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, з додаванням коректора – 30 мкл ТФБН ($9,94 \times 10^{-3}$ моль/л) для системи з ДФА або 5,7 мкл ТПА для системи з Ru(phen).

3.2.2. Дослідження ЕХЛ властивостей модифікованих ЛППС електродів із ДФА в якості люмінофору

Для модифікованих ЛППС електродів скловуглецю та сталі спостерігались відповідні ЕХЛ сигнали із ТФБН як сореагентом. Надалі електроди будуть мати маркування від 1 до 5, де для скловуглецевих електродів №1 – ЛППС сформовано за умов 1030 нм при витримці 500 фс, №2 – 355 нм і 266 фс, №3 – 515 нм і 266 фс, №4 – 1030 нм і 266 фс, №5 – без ЛППС, контрольний. Майже одразу електрод №2 було шліфовано та поліровано, тому він також став контрольним електродом без

ЛППС, отже далі він за замовчуванням вважається немодифікованим електродом, якщо не вказано іншого. Зображення електродів з ЛППС та з плівками на ЛППС наведено в Додатку Б.3.

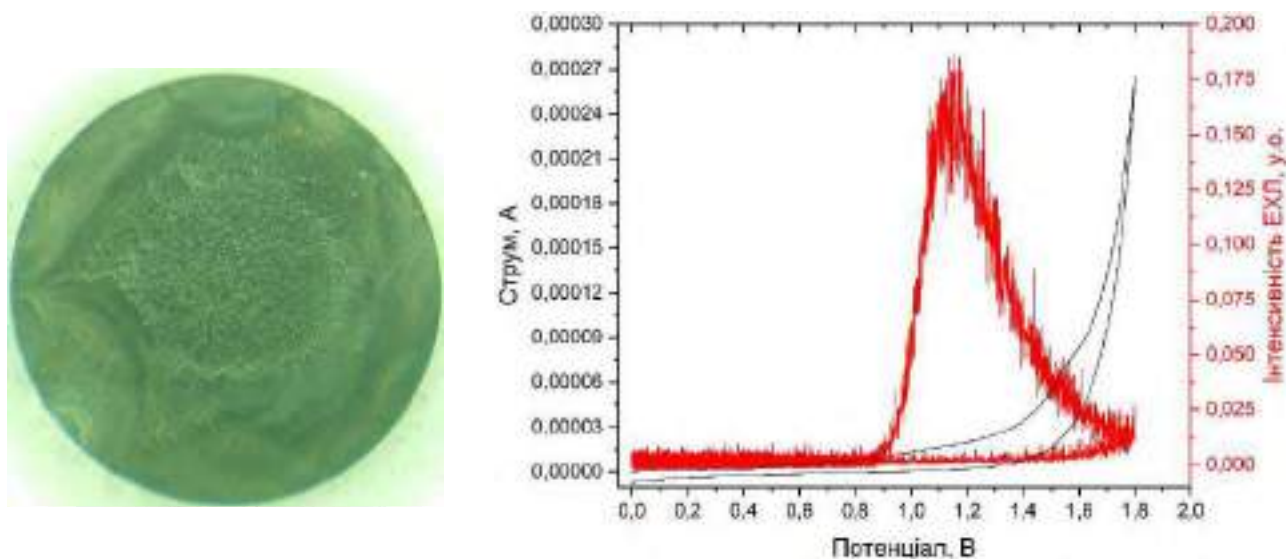


Рисунок 3.9. Фотографія нанесеної плівки 5% ДФА/PVB на скловуглецевому електроді з ЛППС (515 нм, 266 фс) та відповідний графік вольтамперограми з EXL сигналом для нього.

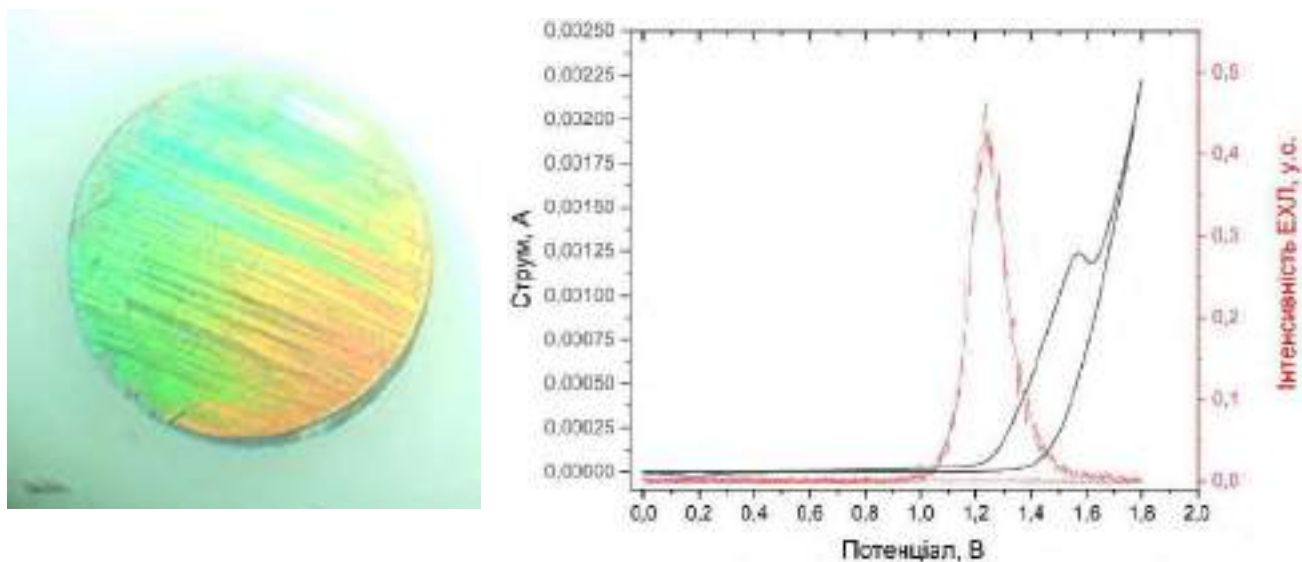


Рисунок 3.10. Фотографія нанесеної плівки 5% ДФА/PVB на сталевому електроді з ЛППС та відповідний графік вольтамперограми з EXL сигналом для нього.

Наявність ЕХЛ сигналу на модифікованих електродах свідчить про перебіг взаємодій між електродною поверхнею, люмінофором і сореагентом.

На скловуглецевих електродах ЕХЛ розпочинається при 0,9 В, тоді як перший електрохімічний процес – при 0,5 В. Для сталевих електродів початок ЕХЛ спостерігається при 1,0 В, а основний електрохімічний процес – після 1,2 В, що свідчить про вищий поріг активації електрохімічних та ЕХЛ-процесів на металевій поверхні.

На контрольних скловуглецевих електродах зафіксовано дві ЕХЛ-хвилі, пов'язані з окисненням ДФА за участю тетрафенілборату натрію (ТФБН) та прямим окисненням ТФБ⁻, як повідомлялося раніше [89]. Перший пік пов'язаний з окисненням ДФА у присутності ТФБН, що призводить до утворення збудженого стану ДФА. Другий пік зумовлений прямим окисненням ТФБ⁻, яке генерує продукти, здатні незалежно ініціювати ЕХЛ. Різниця в інтенсивності сигналів між електродами №2 і №5 пояснюється ретельною підготовкою поверхні електрода №2, яка включала шліфування та полірування для видалення фізичних дефектів і хімічних залишків

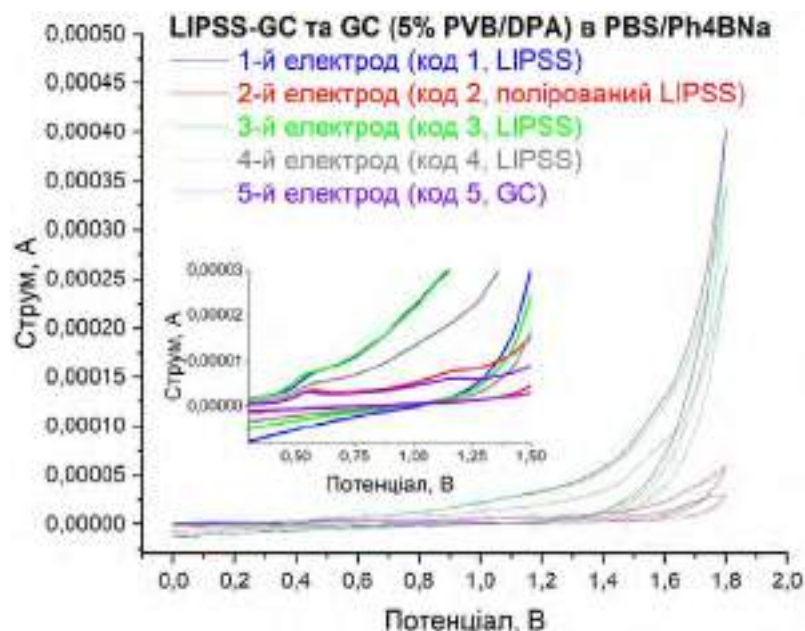


Рисунок 3.11. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з ЛППС та без із плівкою 5% ПВБ/ДФА із 1 ммоль/л ТФБН у фосфатному буфері. На вкладеному графіку показані криві струму у більшому масштабі.

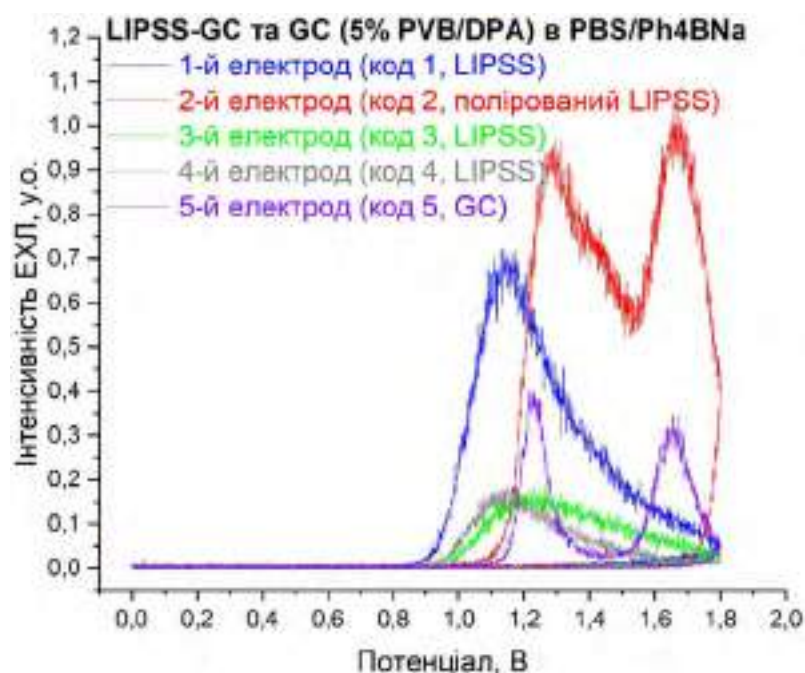


Рисунок 3.12. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з ЛППС та без із плівкою 5% ПВБ/ДФА із 1 ммоль/л ТФБН у фосфатному буфері.

Вольтамперограми контрольних електродів демонструють піки окиснення при $\sim 0,5$ В і $\sim 1,2$ В, а початок ЕХЛ – при $\sim 1,1$ В (контрольний електрод №5), що свідчить про ініціацію ЕХЛ за участю другого електрохімічного процесу. На ЛППС-модифікованих скловуглецевих електродах ЕХЛ розпочинається при 0,9 В, хвиля набуває ширшої форми з розмитим спадом, що свідчить про зміну кінетичного режиму реакції: збільшена площа електрохімічно активної поверхні та ефект локалізації електричного поля, індукованого періодичними структурами (LEFIRC – localized electric field-induced reagent concentration), прискорюють генерацію радикалів, внаслідок чого дві окремі хвилі (характерні для контрольних електродів) зливаються в одну широку. Вольтамперограми показують зростання струмів після першого піку окиснення, які набувають дифузійного характеру порівняно з граничним струмом у контрольних зразках, вказуючи на підвищену електрохімічну активність поверхні. Кількісно інтенсивність ЕХЛ на ЛППС-модифікованих електродах зростає приблизно в 7 разів порівняно з контрольними зразками (Рис. 3.12), що корелює зі збільшенням електрохімічно активної площі поверхні.

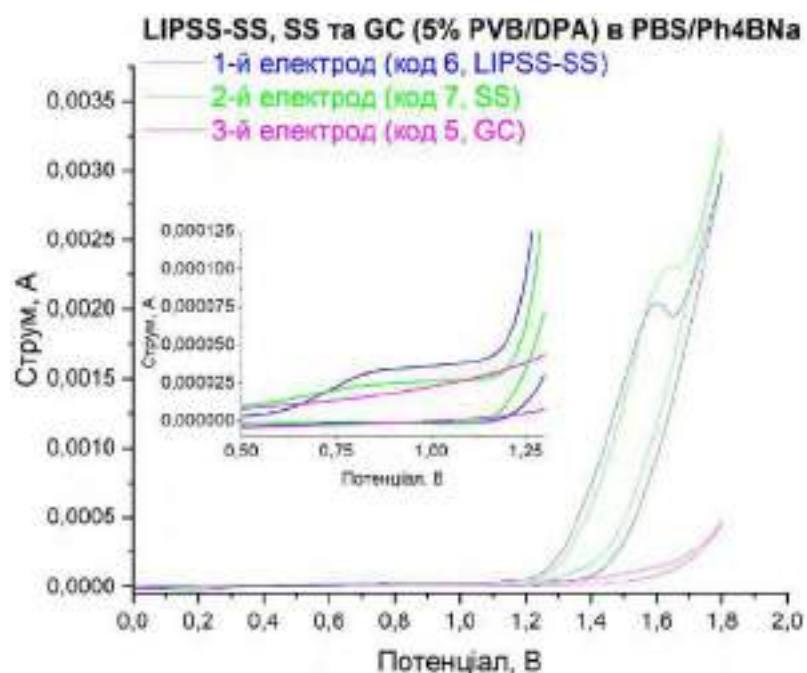


Рисунок 3.13. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів без ЛППС та сталевих електродів з ЛППС та без із плівкою 5% ПВБ/ДФА із 1 ммоль/л ТФБН у фосфатному буфері. На вкладеному графіку показані криві струму у більшому масштабі.

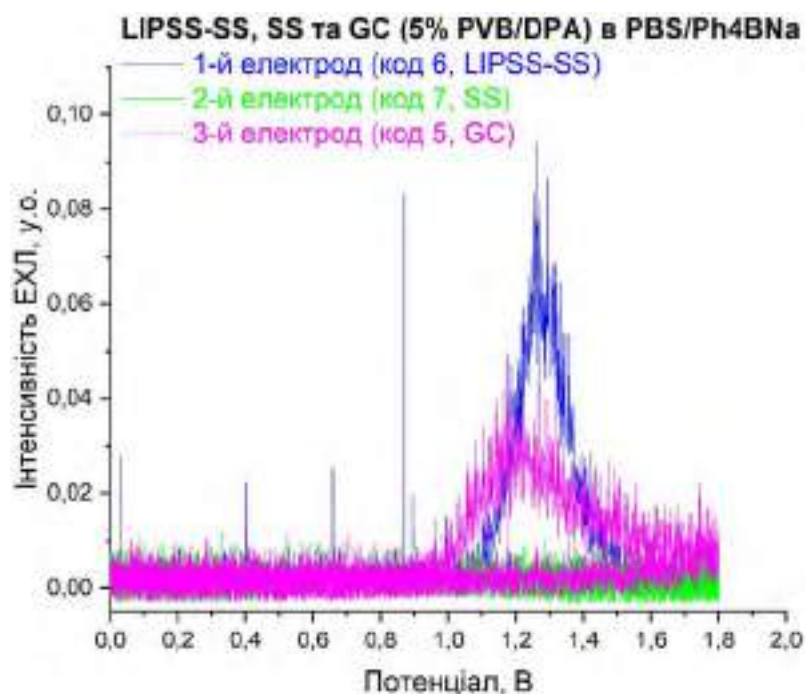


Рисунок 3.14. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів без ЛППС та сталевих електродів з ЛППС та без із плівкою 5% ПВБ/ДФА із 1 ммоль/л ТФБН у фосфатному буфері.

Для сталевих електродів контрольні зразки не демонструють ЕХЛ, тоді як ЛППС-модифіковані електроди генерують інтенсивний сигнал, що приблизно вдвічі перевищує аналогічний для немодифікованих скловуглецевих електродів (Рис. 3.14). Крива ЕХЛ на модифікованих сталевих електродах є вужчою з чітким спадом, що зумовлено комплексом чинників: обмеженою кількістю електрохімічно активних центрів на поверхні сталі, які відкриваються лише завдяки лазерній абляції пасивного оксидного шару; можливою реоксидацією активних центрів при скануванні до високих потенціалів; а також утворенням газових бульбашок, яке спостерігалось візуально і може тимчасово порушувати контакт електроліту з поверхнею плівки. Нанесення ЛППС на сталеву поверхню забезпечує можливість ЕХЛ, яка не реалізується на гладкій сталі. Це явище зумовлене зменшенням безвипромінювального гасіння люмінесценції поблизу металевої поверхні: на гладкому металі відбувається безвипромінювальний перенос енергії збудженого стану люмінофору до електронної підсистеми металу, описаний моделлю Ченс–Прока–Сілбі, який домінує на відстанях менших за 10–20 нм і масштабується як $1/d^4$. ЛППС зменшують цей ефект завдяки: (а) збільшенню ефективної відстані між люмінофором і плоскою металевою поверхнею за рахунок наноперіодичного рельєфу та (б) утворенню тонкого оксидного шару ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) при лазерній абляції в атмосферному середовищі, який слугує діелектричним прошарком між збудженим люмінофором і металом. Відмінності в хімічній природі скловуглецю та сталі підкреслюють специфічний вплив ЛППС на електрохімічні та ЕХЛ-процеси.

Досліджено вплив концентрації люмінофору в плівці на інтенсивність ЕХЛ-сигналу. При зменшенні вмісту люмінофору з 5% до 3,5% інтенсивність ЕХЛ різко знижується для всіх електродів. Контрольний електрод зберігає характерну двогорбну форму ЕХЛ-хвилі з дещо вищою інтенсивністю, тоді як на ЛППС-модифікованих електродах переваги текстурованої поверхні нівелюються за низької концентрації люмінофору (Рис. 3.15).

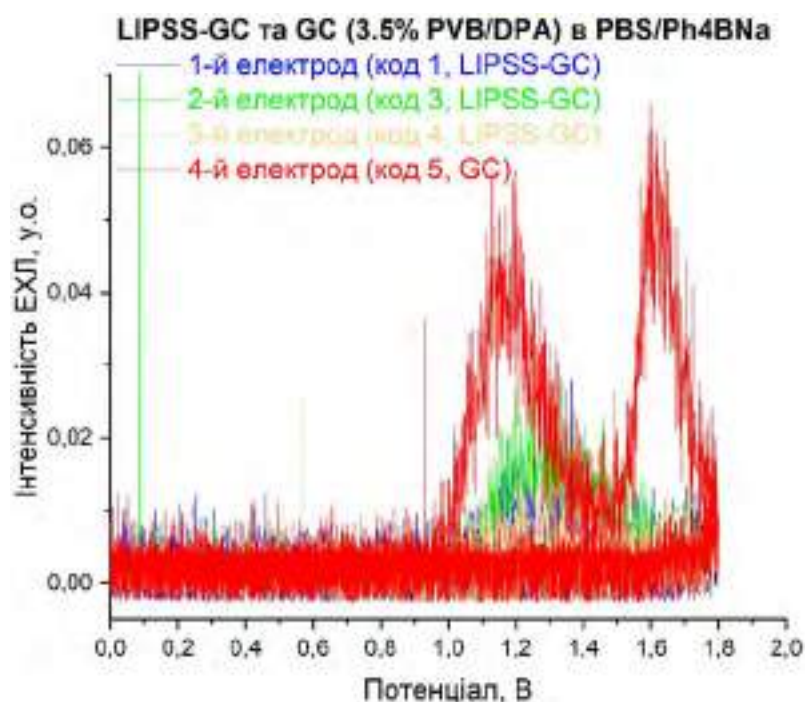


Рисунок 3.15. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з ЛППС та без із плівкою 3,5% ПВБ/ДФА із 1 ммоль/л ТФБН у фосфатному буфері.

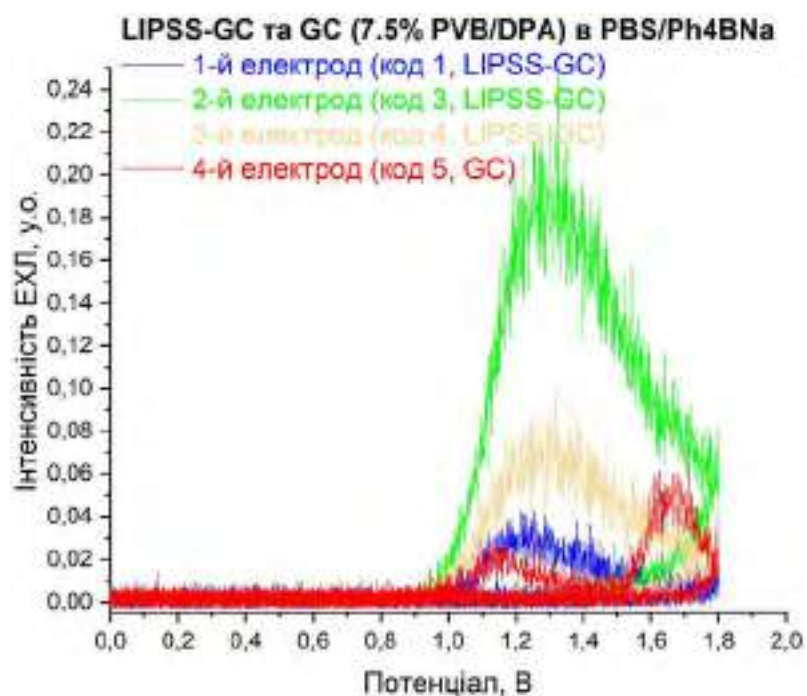


Рисунок 3.16. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з ЛППС та без із плівкою 7,5% ПВБ/ДФА із 1 ммоль/л ТФБН у фосфатному буфері.

При збільшенні концентрації до 7,5% спостерігається зростання інтенсивності ЕХЛ для частини ЛППС-модифікованих електродів, проте ефект є

нерівномірним: деякі електроди (напр., №3) демонструють значне підсилення, тоді як інші (напр., №1) залишаються на рівні контрольного зразка (Рис. 3.16). Такі зміни пояснюються двома чинниками. По-перше, ЛППС створюють локальні зони підвищеного електричного поля (ефект LEFIRC), що зумовлює просторову нерівномірність у розміщенні люмінофорів та радикалів, тривалість життя яких обмежена. За концентрацій понад критичне значення, ефективність ЕХЛ не зростає пропорційно, ймовірно, через насичення взаємодій радикалів із люмінофором. Надлишкові молекули люмінофору можуть агломеруватись та осаджуватись унаслідок обмеженої ємності полімерної матриці. По-друге, при електролітичному окисненні ТФБН утворюється поліфенільна електропасивуюча плівка, яка обмежує взаємодію між люмінофором і сореагентом. Цей ефект посилюється при низькому вмісті люмінофору, коли високорадикальні зони частково деактивуються. Додаткову складність становить нечітке розмежування між потенціалами початку електрополімеризації продуктів окиснення ТФБН та старту ЕХЛ-емісії, що залежить від швидкості сканування. Нерівномірність ефекту між різними ЛППС-електродами при 7,5% може бути також зумовлена відмінностями в морфології ЛППС, сформованих за різних параметрів лазерного опромінення (довжина хвилі, тривалість імпульсу), що впливає на характер розподілу локальних зон підвищеного електричного поля та рівномірність нанесення полімерної плівки на текстуровану поверхню.

У ході досліджень очищення встановлено, що для скловуглецевих електродів оптимальним очисником є ацетон, оскільки він забезпечує відновлення електрохімічної поведінки поверхні до еталонного рівня, тоді як застосування хромової суміші супроводжується появою оксигеновмісних функціональних груп і додатковою модифікацією електродного рельєфу. Для сталевих електродів ацетон є малоефективним, натомість хромова суміш забезпечує часткове відновлення активності, проте спричиняє зміну пасивного шару та формування оксидів вищих ступенів окиснення. Встановлено також, що короткочасне витримування сталевих електродів у воді дозволяє зберегти характерний пік окиснення в межах 0,2–0,4 В, тоді як тривала експозиція в хромовій суміші призводить до зміщення потенціалів,

зниження струмів і появи нових електроактивних центрів, що свідчить про глибоку трансформацію поверхневого шару. Детальніше результати приведені в Додатку Б.4.

3.2.3. Дослідження ЕХЛ властивостей модифікованих ЛППС електродів із Ru(phen) в якості люмінофору

Досліджено ЕХЛ властивості дихлоротрис(1,10-фенантролін)рутенію (II) (Ru(phen)) з ТПА як сореагентом у фосфатному буфері. Зображення отриманих плівок наведено в Додатку Б.5. ТПА, на відміну від ТФБН, не утворює нерозчинних продуктів електрополімеризації під час електролізу, що усуває проблему пасивації електродної поверхні, характерну для системи ДФА/ТФБН (підрозділ 3.2.2). Ru(phen) демонструє вищу ЕХЛ-ефективність порівняно з ДФА. В експериментах було змінено як люмінофор (з органічного на координаційний комплекс), так і сореагент (з ТФБН на ТПА), що визначило різну природу радикальних проміжних частинок та електрохімічну поведінку системи. Водорозчинність Ru(phen) спричиняє часткове розчинення плівки під час електролізу, що генерує фоновий ЕХЛ-сигнал. Це призводить до формування змішаної системи: гетерогенна ЕХЛ (Ru(phen) у плівці ПВБ) та гомогенна ЕХЛ (Ru(phen), вивільнений у об'єм розчину), що ускладнює інтерпретацію результатів. Для коригування фону використовували чистий скловуглецевий електрод на початку, в середині та наприкінці вимірювань. На скловуглецевих ЛППС-модифікованих електродах інтенсивність ЕХЛ зросла щонайменше у 30 разів порівняно з контрольними зразками (Рис. 3.17), що значно перевищує підсилення ~ 7 разів, отримане для системи ДФА/ТФБН (підрозділ 3.2.2). Суттєво вище підсилення для системи Ru(phen)/ТПА ($\sim 30\times$) порівняно з ДФА/ТФБН ($\sim 7\times$) зумовлене кількома чинниками: (а) відсутністю пасивації електродної поверхні продуктами електрополімеризації, характерної для ТФБН, що дозволяє ЛППС повністю реалізувати потенціал збільшеної активної площі; (б) більшою тривалістю життя та дифузійною рухливістю радикалів ТПА $\bullet$ порівняно з радикалами ТФБ $\bullet$, що

підвищує ефективність їх взаємодії з люмінофором у зонах LEFIRC; (в) вищою квантовою ефективністю ЕХЛ Ru(phen), яка посилює відносний внесок кожного додаткового радикального акту. Початок ЕХЛ-процесу залишався стабільним ($\sim 0,9$ – $1,0$ В), що вказує на подібний механізм генерації радикалів на гладких і ЛППС-модифікованих поверхнях. Основні відмінності стосуються величин струмів: до 0,5 В гістерезис вольтамперограми для ЛППС був вузьким, а при вищих потенціалах струми значно зростали, зберігаючи загальну форму кривої. Збільшена електрохімічно активна площа поверхні та ефект локалізації електричного поля, індукованого періодичними структурами (LEFIRC), сприяють просторовій концентрації радикалів ТПА у зонах з підвищеною напруженістю поля, що прискорює кінетику ЕХЛ-реакції.

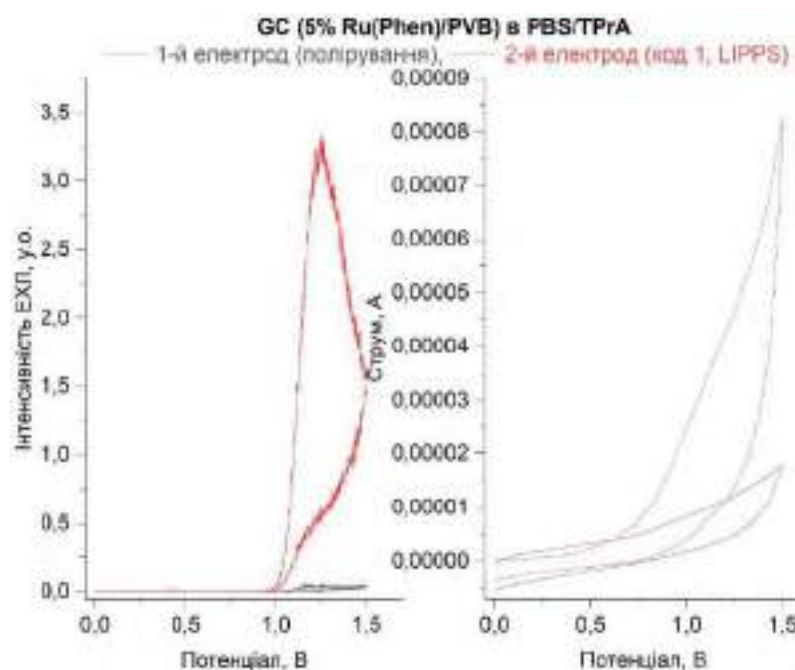


Рисунок 3.17. Графіки ЕХЛ (зліва) та вольтамперограм (справа) для скловуглецевих електродів з ЛППС (№2) та без (№1) із плівкою 5% ПВБ/Ru(phen) у розчині 10 ммоль/л ТПА у фосфатному буфері.

На немодифікованих сталевих електродах ЕХЛ-сигнал відсутній. На ЛППС-модифікованій сталі в окремих випадках фіксується слабкий ЕХЛ-сигнал ($\sim 0,35$ у.о., Рис. 3.18 – на якому обидва електроди, скловуглецевий та сталевий, мають

ЛППС), який значно поступається аналогічному на скловуглецевих ЛППС-електродах ($\sim 3,3$ у.о.). Такий сигнал спостерігається лише на свіжих електродах безпосередньо після лазерної абляції, до проведення циклів електролізу. Це зумовлено тим, що лазерна абляція тимчасово створює активні центри на поверхні сталі та частково зменшує безвипромінювальне гасіння люмінесценції завдяки ЛППС-рельєфу (модель CPS). Проте вже перший цикл електролізу хімічно модифікує поверхню – формує стійкий пасивний оксидний шар, який блокує генерацію ЕХЛ при наступних скануваннях. Після циклів електролізу або обробки хромовою сумішшю електрохімічна поведінка змінювалась, що зумовлено утворенням оксидних шарів на поверхні сталі зумовлено, які знижують електрохімічну активність. У діапазоні 0,5–1,1 В вольтамперограми сталевих електродів із Ru(phen) демонстрували хвилю відновлення на зворотному ходу, схожу на системи з ДФА та ТФБН.

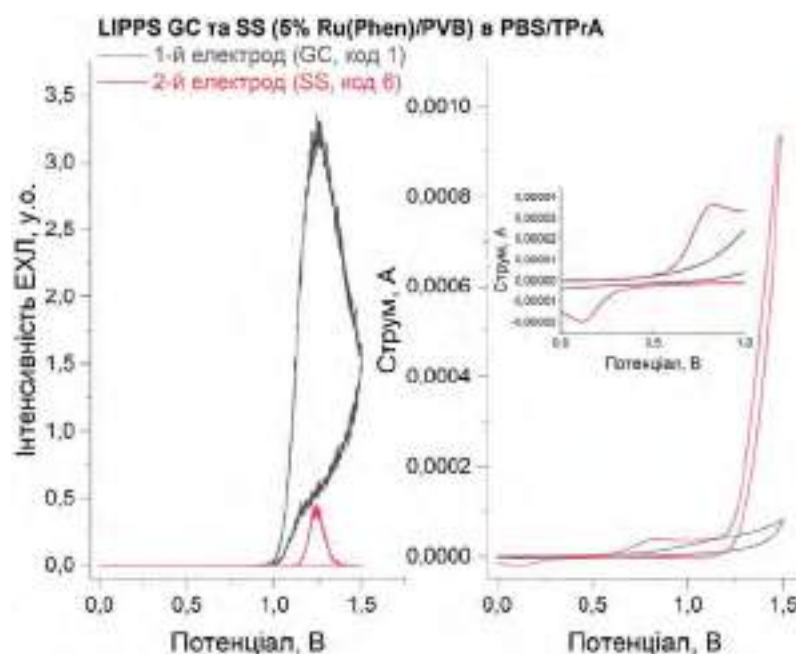


Рисунок 3.18. Графіки ЕХЛ (зліва) та вольтамперограм (справа) для сталевих електродів з ЛППС (№2) та без (№1) із плівкою 5% ПВБ/Ru(phen) у розчині 10 ммоль/л ТПА у фосфатному буфері. На вкладеному графіку більш детально показано криві струму.

Порівняння скловуглецевих електродів з різним типом обробки (поліровані, неpolіровані, ЛППС) виявило значну залежність форми ЕХЛ-хвилі від стану поверхні. На ЛППС-електродах хвиля зміщувалась до нижчих потенціалів (початок $\sim 0,9$ В, пік $\sim 1,2$ В) і характеризувалася вираженим спадом інтенсивності після досягнення максимуму при $\sim 1,3$ В, що може вказувати на ефект LEFIRC: при досягненні високих потенціалів локалізовані радикали ТПА вичерпуються швидше у зонах підвищеного електричного поля, тоді як на плоских поверхнях повільніша дифузія забезпечує поступове наростання ЕХЛ без чіткого спаду. Для полірованих електродів спостерігалось поступове зростання інтенсивності при підвищенні потенціалу, тоді як на неpolірованих поверхнях інтенсивність знижувалась після досягнення максимуму. Різниця між полірованим та неpolірованим електродами зумовлена відмінностями в мікрорельєфі: подряпини та дефекти неpolірованої поверхні створюють обмежену кількість активних ділянок, де радикали ТПА генеруються та вичерпуються локально, що спричиняє пік та наступний спад, подібний до ЛППС-електродів, але менш виражений. Вольтамперограми демонструють зміщення в бік вищих струмів у ряду: поліровані < неpolіровані < ЛППС. Для ЛППС-електродів також спостерігався нечіткий пік окиснення в діапазоні $1,0\text{--}1,3$ В, який корелює з наростанням ЕХЛ-хвилі при відповідних потенціалах і відповідає окисненню ТПА на збільшеній активній поверхні.

Електрохімічна поведінка сталевих електродів залежить від попередньої обробки поверхні. На полірованих електродах спостерігаються піки окиснення при $0,3$ В та $0,75$ В, тоді як на ЛППС-модифікованих електродах лише пік при $0,75$ В. Хоча максимальні струми піків збігаються за потенціалом, форма кривих суттєво різниться. Обробка хромовою сумішшю зміщує пік окиснення з $0,75$ В до $\sim 1,0$ В, роблячи його розмитим. Пік відновлення при $\sim 0,1$ В найбільш виражений для ЛППС, а для полірованих електродів – найменш помітний; на скловуглецевих електродах він відсутній.

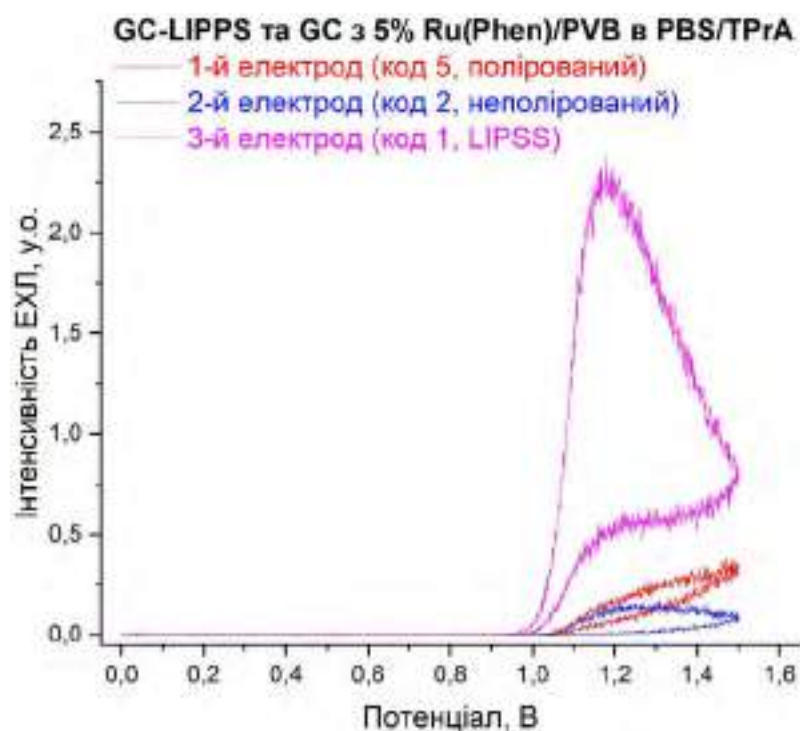


Рисунок 3.19. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з ЛППС (№3) та без (полірований №1 та неполірований №2) із плівкою 5% ПВБ/Ru(phen) у розчині 10 ммоль/л ТПА у фосфатному буфері.

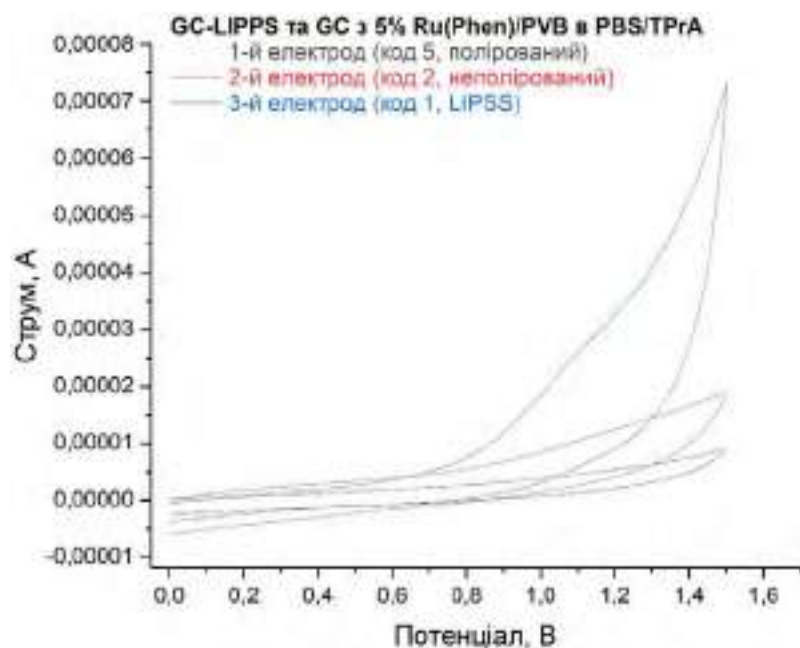


Рисунок 3.20. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з ЛППС (№3) та без (полірований №1 та неполірований №2) із плівкою 5% ПВБ/Ru(phen) у розчині 10 ммоль/л ТПА у фосфатному буфері.

Цей пік відповідає відновленню оксидних шарів $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ на поверхні сталі, які утворюються та модифікуються під час електролізу або обробки хромовою сумішшю. ЕХЛ-сигнал на сталевих електродах не спостерігався, окрім слабкої хвилі на ЛППС-електродах після лазерної абляції без циклів електролізу. Повторне накладання потенціалу не відтворює ЕХЛ, а гістерезис вольтамперограми звужується після піку окиснення, зміщеного до нижчих потенціалів, з майже ідентичним піком відновлення. Цей ефект зумовлений утворенням оксидних шарів (переважно $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$), які формуються під час лазерної абляції в атмосферному середовищі. ЛППС підсилюють цей ефект завдяки збільшеній питомій поверхні та вищій концентрації дефектних центрів, що сприяють окисненню. Після першого циклу сканування ці оксидні шари стабілізуються, що блокує подальшу генерацію ЕХЛ.

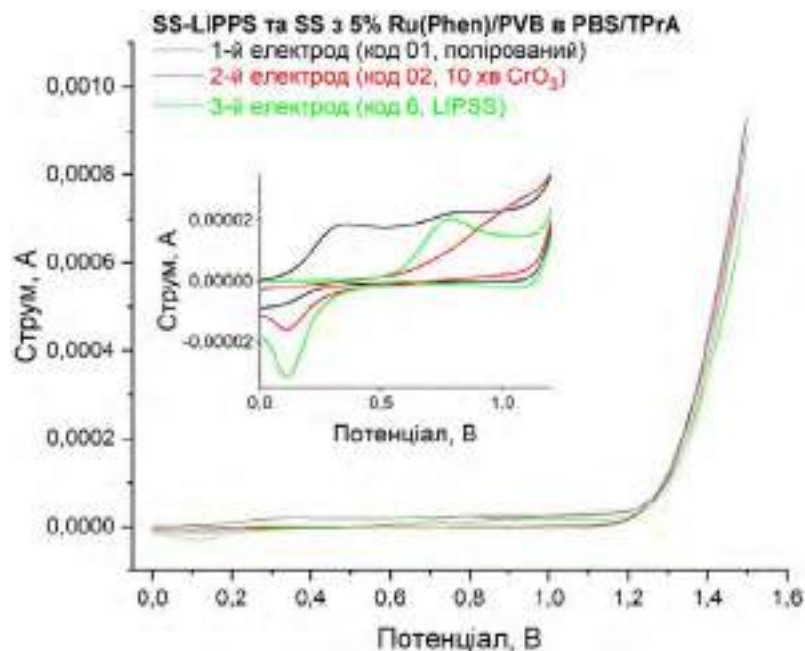


Рисунок 3.21. Графіки ЦВАМ для сталевих електродів з ЛППС (№3) та без (полірований №1 та витриманий 10 хв в хромовій суміші №2) із плівкою 5% ПВБ/Ru(phen) у розчині 10 ммоль/л ТПА у фосфатному буфері. Сигнал ЕХЛ був відсутній.

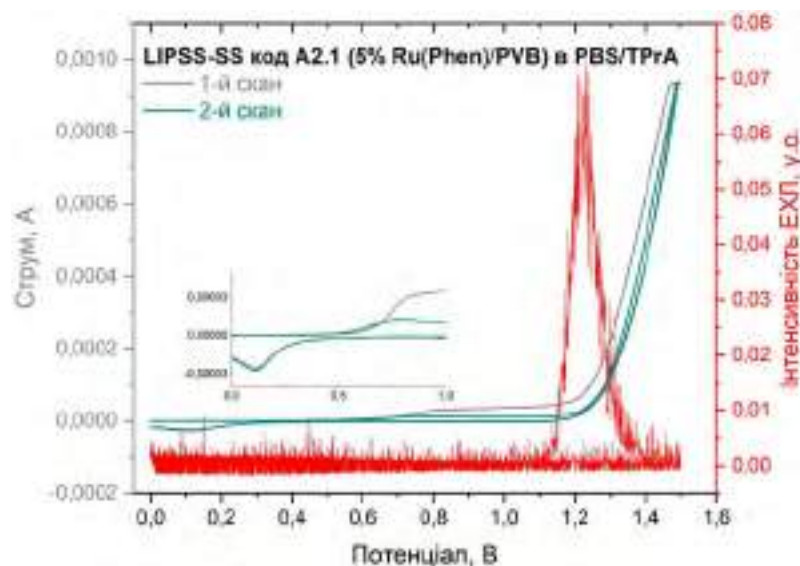


Рисунок 3.22. Графіки ЕХЛ для сталевого електроду з ЛППС із плівкою 5% ПВБ/Ru(phen) у розчині 10 ммоль/л ТПА у фосфатному буфері. До цього не використовувався, це перше його сканування загалом. На вкладеному графіку більш детально представлено криві струму.

Досліджено також вплив полімерної плівки ПВБ без люмінофору для ізоляції ефектів люмінофору. На ЛППС-модифікованих і контрольних електродах після 0,4 В починає проявлятися різниця в струмах, яка при вищих потенціалах досягає 2–4 разів порівняно з електродами з плівкою без люмінофору. Полімерні плівки без люмінофору дещо електроактивніші, ніж із люмінофором, але форма вольтамперограм подібна. Це може свідчити про те, що Ru(phen) у плівці ПВБ частково блокує активні центри на поверхні електрода або збільшує опір перенесення заряду через плівку. На ЛППС-електродах після 1,0 В спостерігається нечіткий пік окиснення при $\sim 1,15$ В і подібний процес на зворотному ході гістерезису, характерний для окиснення ТПА на ЛППС-модифікованій поверхні. ЕХЛ-сигнал на ЛППС зростає кратно, тоді як для полімерних плівок фіксуються слабкі хвилі, ймовірно, через гомогенні реакції водорозчинного Ru(phen) у розчині. ЛППС сприяють ЕХЛ при нижчих потенціалах завдяки ефекту LEFIRC: концентрація радикалів ТПА у локальних зонах з підвищеною напруженістю поля прискорює досягнення критичної концентрації для ЕХЛ-реакції. На плоских

електродах ЕХЛ-інтенсивність зростає поступово без чіткого піку, що зумовлено рівномірним розподілом радикалів та домінуванням лінійної дифузії (Рис. 3.24).

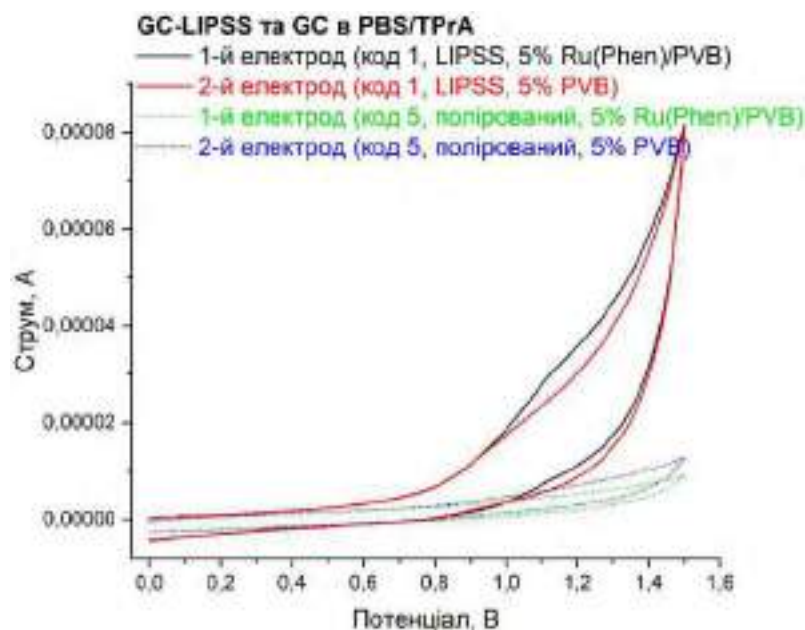


Рисунок 3.23. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з ЛППС та без із плівкою 5% ПВБ/Ru(phen) та плівкою виключно ПВБ у розчині 10 ммоль/л ТПА у фосфатному буфері.

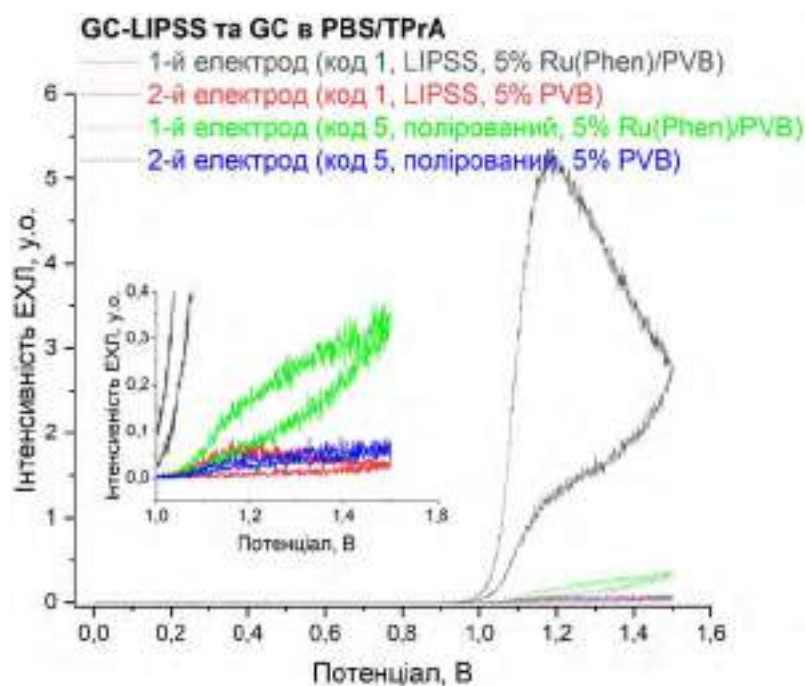


Рисунок 3.24. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з ЛППС та без із плівкою 5% ПВБ/Ru(phen) та плівкою виключно ПВБ у розчині 10 ммоль/л ТПА у фосфатному буфері.

При порівнянні ЛППС-модифікованих скловуглецевих електродів з плівкою Ru(phen)/ПВБ між собою встановлено, що інтенсивність ЕХЛ-сигналу для більшості зразків (код 01 та код 03) перевищує динамічний діапазон фотоелектронного помножувача (>10 у.о., Рис. 3.25). Водночас для електрода, який був досліджений одразу після абляції (код 04), його сигнал значно нижчий ($\sim 0,1$ у.о.) – тенденція, протилежна до сталевих електродів, де саме свіжий зразок демонстрував найвищу активність (Рис. 3.22). Нижчий сигнал свіжого скловуглецевого ЛППС-електрода (код 04) може бути зумовлений кількома чинниками: (а) відмінностями в параметрах лазерного опромінення, що впливає на морфологію ЛППС та розподіл активних центрів; (б) відсутністю «дозрівання» поверхні – стабілізації дефектних центрів та формування оптимального мікрорельєфу, яке відбувається протягом певного часу після абляції; (в) можливими залишками продуктів абляції на поверхні, що тимчасово блокують активні центри. І рівень струмів також різний, хоча за формою повністю збігається.

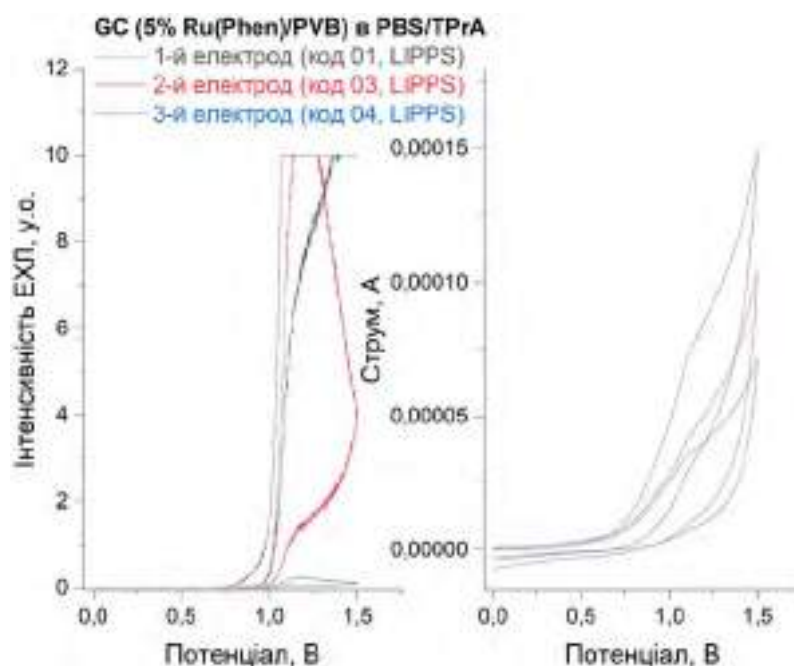


Рисунок 3.25. Графіки ЕХЛ (зліва) та вольтамперограм (справа) для скловуглецевих електродів з ЛППС із плівкою 5% ПВБ/Ru(phen) у розчині 10 ммоль/л ТПА у фосфатному буфері.

Висновок до Розділу 3

1. Систематизовано умови проведення експериментальних досліджень ЛППС, що дало змогу забезпечити відтворюваність формування модифікованих електродів та їх подальшого використання в ЕХЛ вимірюваннях.

2. Встановлено, що формування ЛППС на поверхні електродів істотно впливає на інтенсивність ЕХЛ-сигналу у випадку використання 9,10-дифенілантрацену (ДФА) як люмінофора. Доведено, що наноперіодична структура підвищує ефективність генерації збудженого стану. Зокрема, модифікація електродів методом ЛППС забезпечує генерацію інтенсивного ЕХЛ-сигналу для сталевих електродів (удвічі вищого за сигнал немодифікованого скловуглецю), який не спостерігається на гладких поверхнях. Скловуглецеві електроди з ЛППС демонструють зростання інтенсивності ЕХЛ приблизно в 7 разів та зниження потенціалу ініціації, що свідчить про ефект локалізації електричного поля (LEFIRC) та покращення масопереносу. Виявлено, що збільшення концентрації люмінофора у плівці не завжди призводить до зростання інтенсивності ЕХЛ через агломерацію молекул та насичення полімерної матриці. Оптимальним очисником для скловуглецевих електродів є ацетон, тоді як для сталевих – хромово суміш, яка, втім, змінює хімічну природу поверхні.

3. Досліджено системи з координаційним комплексом Ru(phen) як люмінофором та ТПА як сореагентом, які показали стабільні та інтенсивні ЕХЛ сигнали. На скловуглецевих електродах з ЛППС-модифікацією інтенсивність ЕХЛ зростає понад у 30 разів. Таке суттєве підсилення (~30 разів порівняно із ~7 разами для ДФА/ТФБН) зумовлене відсутністю пасивації електродної поверхні продуктами електрополімеризації, що дозволяє ЛППС повністю реалізувати потенціал збільшеної активної площі. На сталевих електродах ЕХЛ-сигнал був практично відсутній через домінування ефекту безвипромінювального гасіння люмінесценції металевою поверхнею (згідно з моделлю Ченс–Прока–Сілбі, $\propto 1/d^4$), і проявлявся дуже слабо лише на свіжих ЛППС-структурах безпосередньо після лазерної абляції, до утворення стійкого пасивного оксидного шару. Виявлено

також, що водорозчинність Ru(phen) спричиняє часткове вивільнення люмінофора в розчин, формуючи змішану гомо- та гетерогенну систему.

4. Узагальнено, що застосування ЛППС як методу керованої наноструктуризації поверхонь відкриває перспективи створення високочутливих та селективних платформ для ЕХЛ-аналізу з використанням різних класів люмінофорів.

РОЗДІЛ 4. ПЕРОВСЬКІТНІ ПЛІВКИ В ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

4.1. Теоретичні основи перовськітних матеріалів

Термін «перовськіт» первинно позначав мінерал титанату кальцію CaTiO_3 , названий на честь Л.А. Перовського, але згодом охопив цілий клас сполук із загальною формулою ABX_3 , де А – катіон із великим іонним радіусом, В – металічний катіон, а Х – аніон. Кристалічна структура цих сполук аналогічна структурі CaTiO_3 , яку можна подати як кубооктаедр AX_{12} зі спільними краями з октаедром BX_6 . Оксидні перовськіти характеризуються стабільністю та у разі заміщення Х на галогени (Cl, Br, I) утворюються галідні перовськіти, наприклад CsPbX_3 . Перші згадки про них належать Меллеру 1958 року. Значний прорив у дослідженні перовськітів пов'язаний з роботами Вебера, який ввів у структуру перовськіту органічні катіони, отримавши орґано-неорґанічні гібридні металоґалогенідні перовськіти. Робота Міясакі та співавт. започаткувала вивчення їх як фотосенсибілізаторів у сонячних елементах. Галідні перовськіти мають ту саму загальну структуру, проте замість O^{2-} містять одновалентні галогенідні іони, що обмежує варіативність катіонів до Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , на відміну від оксидних аналогів із можливістю включення катіонів вищої валентності. Це обмеження компенсується можливістю синтезу за низьких температур [192], що дозволяє інтегрувати органічні катіони та створювати гібридні галогенідні структури. Металоґалогенідні перовськіти поєднують високі коефіцієнти поглинання [193], високу рухливість носіїв заряду [194], великі часи життя та дифузійні довжини носіїв, налаштування питомий опір та коефіцієнти ослаблення рентгенівського випромінювання, високі квантові виходи флуоресценції, можливість налаштування довжини хвилі випромінювання, простоту синтезу [193]. Завдяки цим властивостям, перовськіти розглядаються як перспективні матеріали для широкого спектра застосувань, включно з сонячними елементами [195], лазерами, світловипромінювальними діодами, фотодетекторами, детекторами

рентгенівського та гамма-випромінювання [193]. Водночас, такі матеріали мають низку недоліків: чутливість до вологи, тепла і світла спричиняє деградацію й обмежує термін служби, а свинець у складі – загрозу токсичності та забруднення. Крім того, масштабування виробництва ускладнене необхідністю забезпечення стабільності, зниження собівартості та подолання екологічних ризиків [196].

4.1.1. Енергетичні рівні та заборонені зони

Для застосування у методі EXL люмінофор має відповідати низці специфічних вимог, які забезпечують ефективне поглинання енергії збудження, її перенесення на електрони та подальше випромінювання фотонів у видимому діапазоні. Ці вимоги включають здатність переходу електронів на високі енергетичні рівні (відповідно до теорії молекулярних орбіталей) з подальшою релаксацією, що супроводжується випромінюванням світла. Подібні умови характерні й для фотолюмінесценції, проте в EXL вони мають посилене значення, оскільки збудження люмінофору зумовлюється передачею енергії від йонів або радикалів сореагенту після їхньої електрохімічної реакції на електроді. Отже, до вимог фотолюмінесцентної ефективності додається необхідність стабільної електропровідності та хімічної інертності плівки люмінофора. Зокрема, можлива електронна взаємодія з металевою поверхнею електрода може призводити до гасіння люмінесценції, що потребує врахування у проектуванні системи. Таким чином, електрохімічний аспект є додатковим обмежувальним фактором у порівнянні з традиційною фотолюмінесценцією. Металогалогенідні перовськіти демонструють сукупність властивостей, що робить їх перспективними емітерами для EXL: висока рухливість носіїв заряду, значний коефіцієнт поглинання та велика довжина дифузії екситонів забезпечують ефективну генерацію й перенесення збудження. [197]

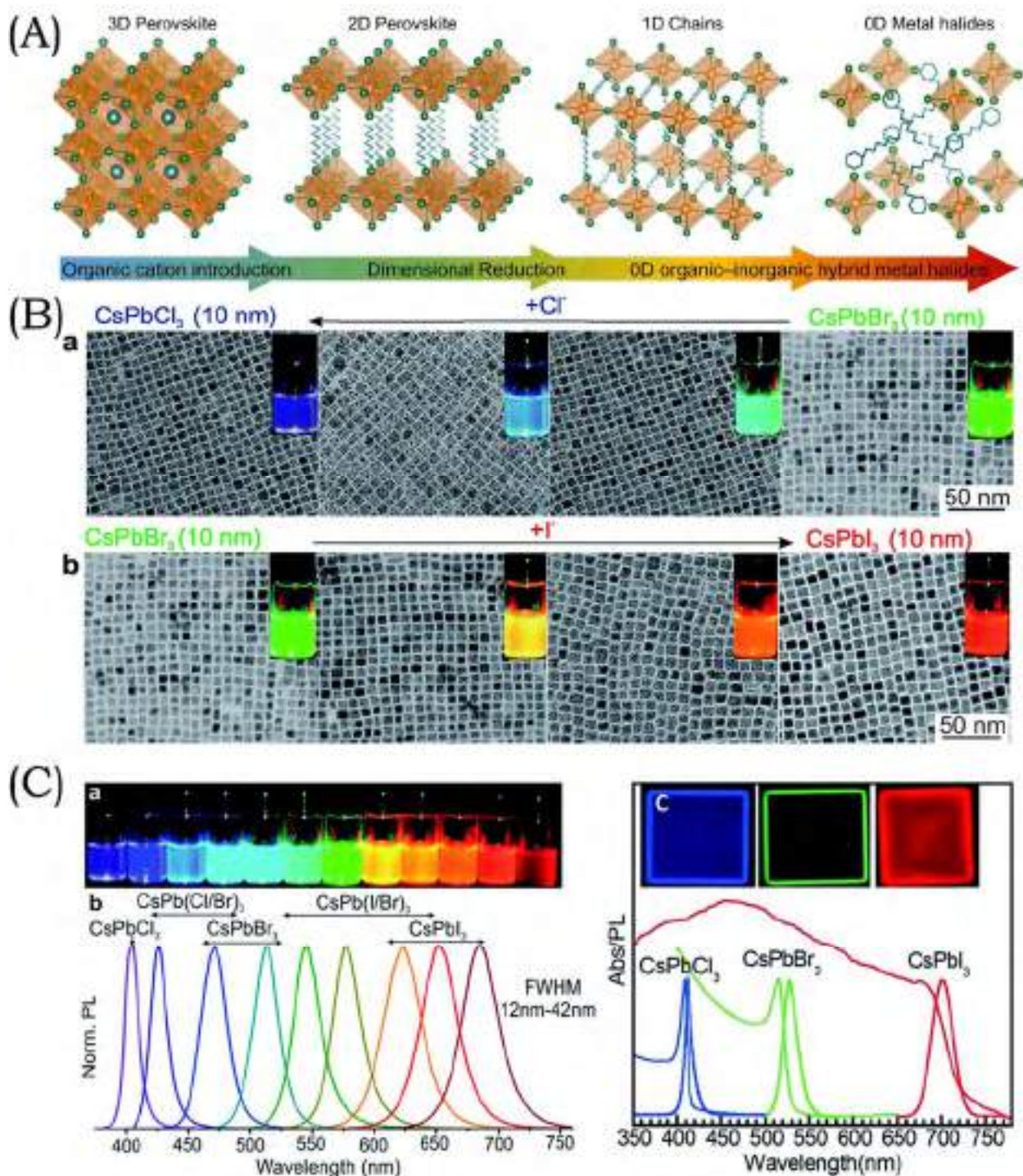


Рисунок 4.1. Металогалогенні перовськітні структури. Зображення взято з роботи [198].

Для вивчення ЕХЛ властивостей плівки важливо розуміти основні принципи електролюмінесценції, оскільки ці два явища взаємопов'язані. Дослідження електролюмінесценції дозволяє глибше зрозуміти механізми, які можуть бути релевантними для подальшого аналізу ЕХЛ. Електронна структура перовськітних

матеріалів, зокрема йодиду свинцю-метиламонію (MAPbI_3), зумовлює їхні унікальні оптоелектронні властивості. Спектроскопічні дослідження засвідчили, що мінімум зони провідності формується переважно незв'язуючими $6p$ -орбіталами Pb, а максимум валентної зони – розпушуючими гібридними станами між s -орбіталами Pb та p -орбіталами I [199]. Така зонна структура обумовлює високу толерантність до дефектів: останні, навіть за низьких енергій утворення, переважно створюють рівні, занурені у валентну зону або зону провідності, мінімізуючи пасткові ефекти [200]. Однак синтез методом низькотемпературної розчинної обробки призводить до утворення полікристалічних плівок із високою густиною об'ємних і поверхневих дефектів (до 10^{16} – 10^{18} см^{-3}), що значно перевищує відповідні значення для неорганічних напівпровідників, оброблених при високих температурах [201]. Незважаючи на це, завдяки особливостям електронної структури, перовськіти демонструють високі оптоелектронні характеристики, часто перевершуючи класичні матеріали. При інтенсивному фотозбудженні спостерігається зниження квантового виходу люмінесценції через формування глибоких пасткових рівнів у забороненій зоні, які функціонують як центри безвипромінювальної рекомбінації за механізмом Шоклі–Ріда–Холла [202]. Такі дефекти, пов'язані з вологістю, температурними флуктуаціями та нестехіометрією, переважно локалізовані на межах зерен і поверхні. Дислокації та розірвані зв'язки спричиняють зниження мобільності носіїв і підвищення ймовірності рекомбінації [203]. Це справедливо для матеріалів типу GaN, GaAs, CdSe, які мають максимум валентної зони зі зв'язуючих орбіталей, а якщо до неї входять розпушуючі орбіталі, виникатиме толерантність до подібних пасток. Перовськітні матеріали відносяться саме до такого типу матеріалів через створення розпушуючого зв'язку в максимумі валентної зони через злиття неподільної пари s -орбіталі Pb та p -орбіталі I, таким чином, енергетичний профіль дефектів потрапляє до валентної зони та зони провідності. Усі дефекти з низькою енергією утворення мали енергію переходу до валентної зони та зони провідності менше за 0,05 eV, що частково пояснюється малими акцепторними рівнями, високою йонною природою, тож і малими донорними рівнями [200]. Проте при високій інтенсивності збудження квантовий

вихід люмінесценції знижується до $\approx 1\%$, що підтверджує формування глибоких центрів захоплення електронів та дірок у забороненій зоні перовськіту [203]. Отже, наявність дефектів впливає на властивості переносу заряду шляхом захоплення або розсіювання, а виникнення самих дефектів пов'язано зі структурними порушеннями вздовж поверхні, меж зерен або всередині об'єму, тобто від умов росту кристалів та стехіометрії матеріалів.

Зонні характеристики перовскітів ускладнюють інжекцію заряду в емісійний шар. Наприклад, глибокі рівні валентної зони у $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (5,6–5,9 eV) створюють енергетичний бар'єр на межі з анодом ІТО ($\approx 4,8$ eV), перешкоджаючи ефективному введенню дірок. Для зниження цього бар'єру застосовують буферні шари зі спряжених полімерів із відповідними НОМО-рівнями [194]. Водночас, критичне значення має забезпечення морфологічної однорідності плівки, зменшення дефектів на межах зерен та оптимізація умов кристалізації. Особливу увагу приділяють вибору анодного матеріалу: зокрема, графенові електроди, на відміну від ІТО, забезпечують кращу енергетичну відповідність і знижують ризик забруднення, що дозволяє досягати яскравості до 18 кд/А проти 10 кд/А для ІТО [143].

Ефективність електролюмінесценції визначається також екситонною динамікою. Перовскіти характеризуються низькою енергією зв'язку екситонів (30–76 meV) і великою довжиною їх дифузії (100–1000 нм), що сприяє переносу збуджених станів до межфазних ділянок. Проте саме ці ділянки є осередками безвипромінювальної рекомбінації, обумовленої наявністю дефектів [194]. Отже, електролюмінесцентна ефективність перовскітних пристроїв залежить від цілого комплексу чинників: електронної структури матеріалу, морфології плівки, якості меж зерен, енергетичної узгодженості контактних шарів і параметрів інжекції. Подальші дослідження мають бути зосереджені на вивченні механізмів дефектоутворення, покращенні структурної цілісності плівок і вдосконаленні міжфазної інженерії для досягнення високої яскравості й стабільності.

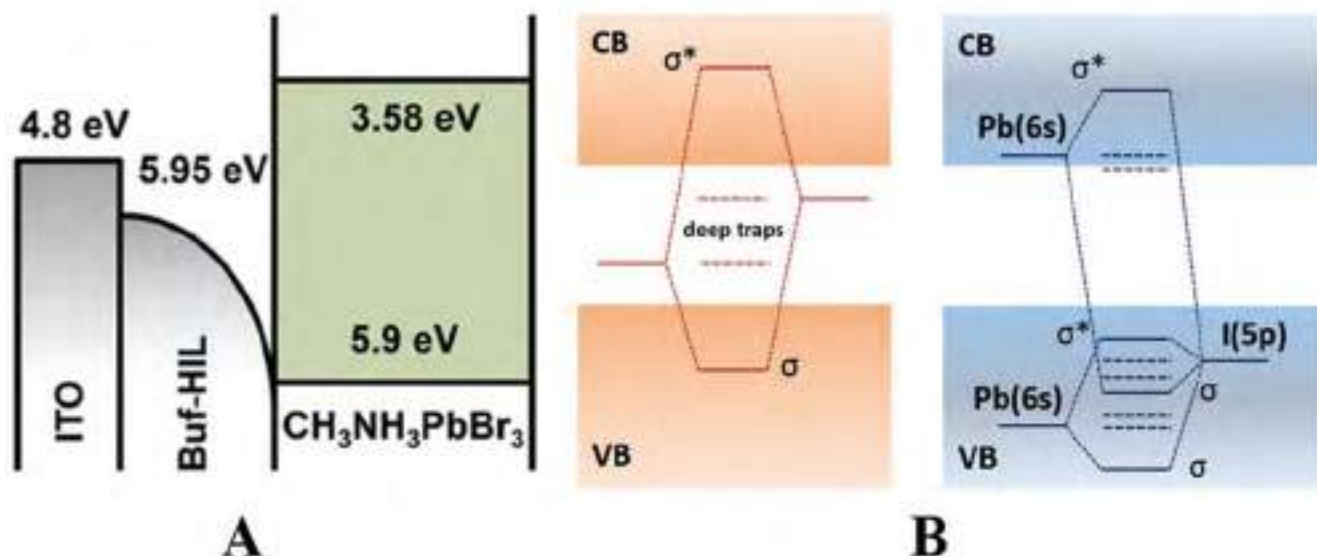


Рисунок 4.2. Енергетичні діаграми перовскітних матеріалів. А. Схематична енергетична діаграма ІТО/полімерний шар інжекції дірок з високою робочою функцією/випромінюючий шар перовскіту галогеніду металу. Зображення взято з роботи [204]. В. Зонні структури звичайних нетолерантних до дефектів напівпровідників (зліва) та толерантних до дефектів металогалідних перовскітів (справа). Зображення взято з роботи [203].

4.1.2. Вплив дефектів та їх корекція

Контроль морфології перовскітних плівок і мінімізація структурних дефектів, пов'язаних з особливостями їх кристалізації, є ключовими для досягнення високих електролюмінесцентних (ЕЛ) характеристик. Зокрема, нанесення шарів із одного розчину-попередника часто зумовлює високу пористість і структурну неоднорідність плівок, що негативно впливає на їх оптоелектронні властивості. [205] Одним із ефективних підходів до вирішення цієї проблеми є формування проміжної фази адукту на основі кислотно-основної взаємодії за Льюїсом [206], де основою є донор електронної пари, а кислота – акцептором. У таких системах галіди свинцю, виступаючи кислотами Льюїса, утворюють комплекси з основами Льюїса (диметилсульфоксид, N-метил-2-піролідон, сечовина, тіосечовина) або окисно-відновні реакції, або адукти типу 1:1, 1:2 або 2:1. [207] Ці адукти дозволяють регулювати енергію активації кристалізації –

збільшувати енергію активації зародкоутворення: сполуки з вищим дипольним моментом, як-от сечовина чи тіосечовина, сприяють утворенню більших кристалів із меншою дефектністю та тривалішим життям фотолюмінесценції, тоді як менш полярні основи (наприклад, диметилсульфоксид, N-метил-2-піролідон) демонструють слабший ефект. Додаткове покращення ЕЛ-характеристик досягається введенням антирозчинників, зокрема хлороформу, що у системах на основі диметилсульфоксиду спричиняє швидке перенасичення розчину, активізує зародкоутворення та сприяє формуванню однорідних плівок [208]. Аналогічний ефект забезпечується також обробкою плівок парами розчинника. На дефекти плівок впливає йонна природа перовськітів. Оскільки висока рухомість галогенід-аніонів з низькою енергією активації міграції призводить до дефектів типу Френкеля, створена, наприклад, йодидна вакансія призводить до утворення пари позитивно зарядженого недокоординованного йону Рb та негативно зарядженого міжвузельного йодиду, створюється пастка. Такі дефекти пасивують кислотами чи основами Льюїса, для пасивації недокоординованного йону Рb з частковим позитивним зарядом використовують основи Льюїса, наприклад, пірідином або тіофеном [209], тоді як кислоти Льюїса взаємодіють із негативно зарядженими дефектами та можуть водночас виконувати функції електронтранспортних матеріалів [210].

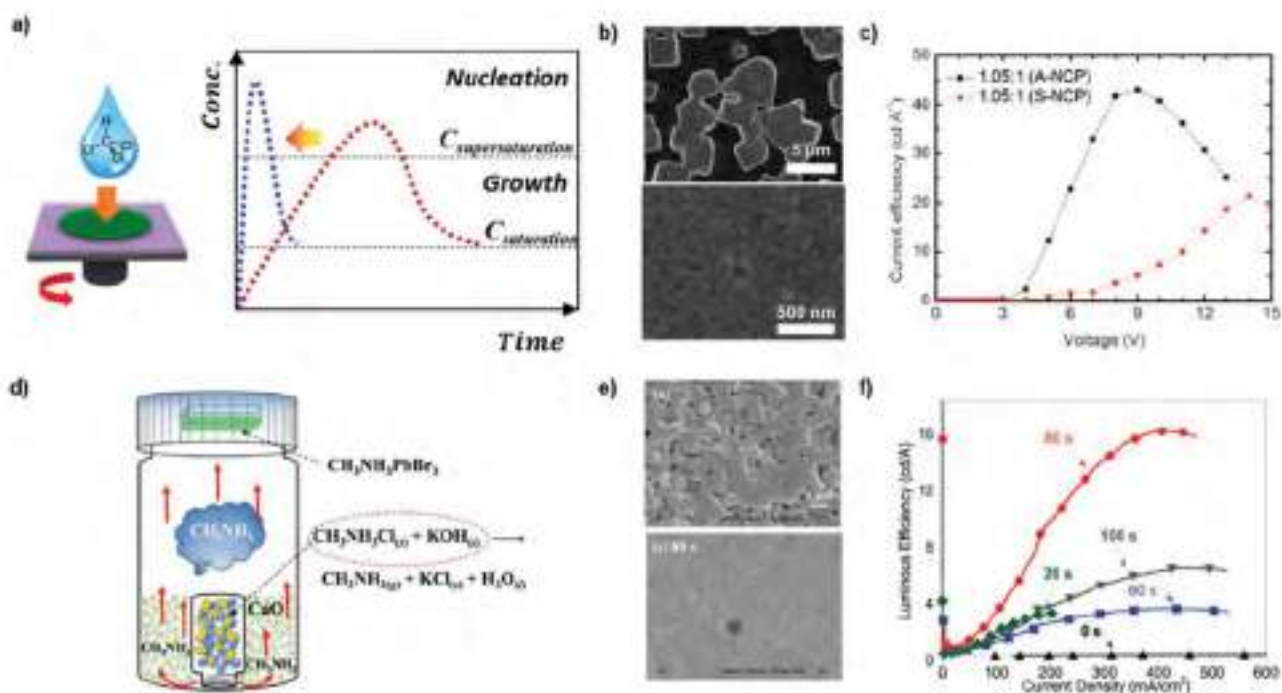


Рисунок 4.3. Вплив умов формування на структуру плівок перовськітів. а) Процес нанокристалічного пришивання, застосований до емісійного шару галогеніду перовськіту з використанням хлороформу як антирозчинника. [203] б) СЕМ-зображення плівки MAPbBr₃, виготовленої без (вгорі) та з (внизу) процесом нанокристалічного пришивання на основі добавок. с) Криві залежності ефективності струму від напруги світлодіодів MAPbBr₃, виготовлених за допомогою нанокристалічного пришивання на основі розчинників або добавок. [208] д) Схематичне зображення реакції газ-тверде тіло з використанням газу метиламонію. е) СЕМ-зображення плівки MAPbBr₃ без обробки (вгорі) та після 80-секундної обробки газом метиламонію (внизу). ф) Криві залежності світловіддачі від густини струму світлодіодів MAPbBr₃, підданих різній тривалості рекристалізаційної обробки газом метиламонію. [211]

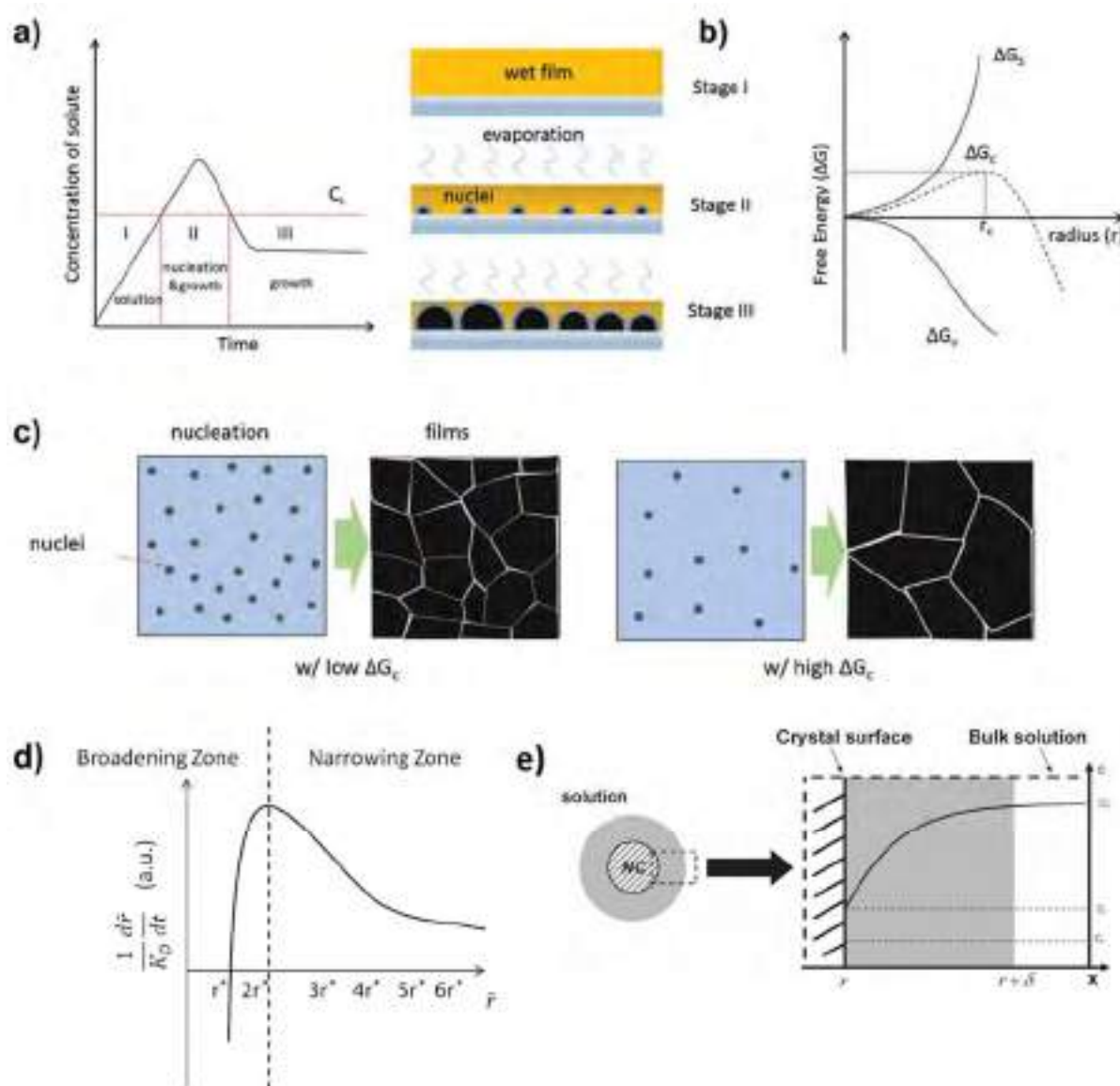


Рисунок 4.4. Процес формування плівок перовськітів. а) Візуалізація моделі Ламера та схематичне представлення трьох стадій цієї моделі. б) Вільна енергія зародкоутворення як функція радіусу зародка, де ΔG_v – вільна енергія об’ємного кристалу, ΔG_s – вільна енергія поверхні кристалу, ΔG_c – енергія активації або критична вільна енергія Гіббса. с) Схематичне зображення плівок, що утворюються при різних значеннях енергії активації. [29] д) Схема розподілу розмірів частинок під час їх дифузійно-контрольованого росту в нескінченному дифузійному шарі, де вище $2r^*$ розміру розподіл часток звужується. [212] е) Схематичне зображення структури дифузійного шару біля поверхні нанокристала (ліворуч) та графік концентрації речовини як функції відстані (праворуч). [213]

4.1.3. ЕХЛ в перовськітних системах

Квантові точки на основі перовськіту броміду цетилтриметиламонію з нанокластерами Ag забезпечили стабільний ЕХЛ-сигнал для виявлення тетрациклінових антибіотиків у воді з високою чутливістю та біосумісністю, продемонстровано можливість кількісного аналізу у реальних зразках. [214]

Перовськітний датчик на основі LaCoO_3 був використаний для аналізу синтетичних канабіноїдів. Перовськіт був інтегрований із фотонним кристалом (AB-PINACA) на основі Zr-з'єднаних перілену (PTCA) та порфіріну (TCPP) (PTCA-TCPP). Інтеграція була здійснена завдяки полістирольному інверсійному опалу (PIOPC), який фіксував перовськіти та фотонні кристали на поверхні кристалу, а також посилював сигнал завдяки розсіюванню світла та каталізації властивостей фотонних кристалів. Динамічний діапазон виявлення канабіноїдів виявився в межах $1,0 \cdot 10^{-12} \div 1,0 \cdot 10^{-3}$ г/л з межею виявлення $1,1 \cdot 10^{-13}$ г/л [215]

Перовськіт CsPbBr_3 у вигляді нанокристалів (PNC) із N-легованими графеновими квантовими точками (NGQD), що нанесені на двовимірні (2D) мезопористі нанопласти SiO_2 (2D $\text{mSiO}_2\text{-G}$), виявив покращену стабільність та прискорене транспортування заряду, ефективне самопідсилення ЕХЛ, що дозволило створити ефективний датчик для охратоксину А із лінійним діапазоном виявлення в діапазоні $10^{-5} \div 1,0$ нг/мл з межею виявлення 0,2 пг/мл. [216]

Нанокристали перовськіту CsPbBr_3 та тетрадецилфосфонові кислоти (ТДФА) дали можливість визначення нітробензолу за допомогою методу ЕХЛ в межах 1 ммоль/л до 0,1 мкмоль/л з межею виявлення 0,05 мкмоль/л. [217]

Перовськітні квантові точки було запропоновано використовувати як ЕХЛ-зондування через створення наноакантосфер $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6@\text{CsPbBr}_3$: 0D Cs_4PbBr_6 знаходився у ядрі сфери, а 3D CsPbBr_3 – в якості оболонки, що дозволило посилити ЕХЛ більш ніж у 4 рази ЕХЛ в порівнянні з 3D CsPbBr_3 . Подібний зонд $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6@\text{CsPbBr}_3$ використовувався для аналізу бісфенолу А. [218]

Високоєфективний молекулярно імпринтований ЕХЛ сенсор був сконструйований для визначення прометричних зразків у зразках навколишнього

середовища та біологічних за допомогою перовськітних квантових точок, покритих молекулярно імпресованим шаром кремнезему (MIP/CsPbBr₃-QDs) як елемент розпізнавання та відповіді. MIP/CsPbBr₃-QD були іммобілізовані на склоподібному вуглецевому електроді (GCE) шляхом електрополімеризації та реакції EXЛ із H₂O₂ як сореагентом. Таким чином досліджували прометрин у діапазоні 0,10-500,0 мкг/л із коефіцієнтом кореляції 0,9960 методом гасіння EXЛ, в реальних зразках риби та морської води виявлення склало 88,0-106,0% з відносним стандартним відхиленням нижче 4,2%. [219]

Наночастинки CH(NH₂)₂PbBr₃ із додаванням наночасток TiO₂ та вуглецевих нанотрубок (У.О.с) – TiO₂ NP @FAPbBr₃ NCs @У.О.с/GCE – застосовано для визначення дофаміну в лінійному діапазоні 0,01-10 мкмоль/л з межею виявлення 2,9 нмоль/л. [220] Для виявлення дофаміну/H₂O₂ також використовували перовськіти синтезовані методом мікрохвильового опромінення. [221]

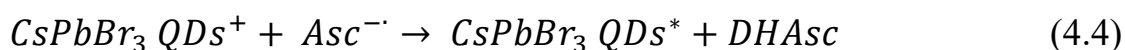
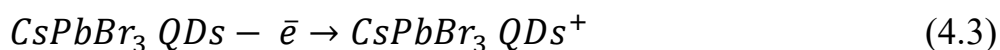
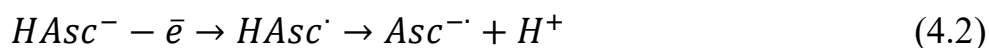
Існують варіанти модифікації перовськітної матриці через включення різноманітних молекул. Так, наприклад, перовськітні нанокристали, модифіковані ціануровою кислотою, демонструють підвищену ефективність EXЛ (на 170%), стабільність та низький імпеданс, зменшений електрохімічний опір, що робить їх перспективними потенціальними сенсорами для високоефективних застосувань EXЛ. [222] Іншим підходом може слугувати включення перовськітів у певні супрамолекулярні каркаси: включення амінованих вуглецевих точок (NCDs) та квантових точок CsPbBr₃ (PeQDs) in situ в ієрархічний цеолітовий імідазольний каркас-8 (HZIF-8), що робить периферійний захисний бар'єр та прискорює транспортування заряду між квантовими та вуглецевими точками. Подібний потрійний наноккомпозит використовувався як EXЛ зонд для оцінки активності полінуклеотидкінази T4 та скринінгу її інгібіторів. [223]

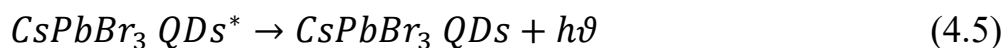
4.1.4. Механізми EXЛ в перовськітних системах

У контексті EXЛ важливим є підбір сореагентів, які ініціюють процес збудження нанокристалів. Їх класифікують на агенти окисно-відновного (оксалати,

аміни) та відновлювально-окисного типу (персульфати, гідроген пероксид, бензоїл пероксид). [6] Для ЕХЛ перовськітів застосовували різні сореагенти: трипропіламін (ТПА) [224], етил ацетат [225], 2-(дібутиламіно)етанол [224], бензоїл пероксид [226], перекис водню [224] та аскорбінова кислота [227]. Зазначимо, що синтез наночастинок у наведених роботах переважно здійснювався методом гарячого вприскування, що суттєво впливає на структурну однорідність нанокристалів і, відповідно, стабільність ЕХЛ-сигналу.

Дослідження [228] показують, що квантові точки CsPbBr_3 (далі – $\text{CsPbBr}_3 \text{ QD}$) здатні до електрохімічного окиснення до $\text{CsPbBr}_3 \text{ QD}^+$ через інжекцію дірок до НЗМО та відновлення до $\text{CsPbBr}_3 \text{ QD}^-$ шляхом інжекції електронів до НВМО. Без наночастинок перовськіту система ЕХЛ не проявляє. Реакції $\text{CsPbBr}_3 \text{ QD}$ відповідають механізму зі сореагентом, хоча в літературі також описано анігіляційний шлях [225]. У цій роботі вивчено ЕХЛ аскорбінової кислоти ($10 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при рН 8,0 у фосфатному буфері. За значеннями кислотних констант ($\text{pK}_{a1} = 4,17$; $\text{pK}_{a2} = 11,57$ [227], у таких умовах переважає форма HAsc^- . Електронеутральна H_2Asc , що домінує при $\text{pH} > 11,57$, зазнає двоелектронного переносу з утворенням дегідроаскорбінової кислоти (DHAsc). Кінетика електронного переносу залежить від рН [229], при нейтральному та слаболужному рН відбуваються незворотні процеси переносу електрона, де HAsc^- окислюється до аскорбатного радикалу ($\text{HAsc}^\bullet$) [230]. Оскільки $\text{HAsc}^\bullet$ є сильною кислотою ($\text{pK}_a = -0,45$ [231]), згодом він зазнає швидкого розкладання, утворює сильно відновлювані види аніон-радикалу аскорбату ($\text{Asc}^{\bullet-}$). Другий електронний перенос завершує утворення ДНА. Згідно з механізмом [228], саме аніон-радикал $\text{A}^{\bullet-}$ передає високоенергетичний електрон перовськіту, спричиняючи утворення збудженого стану – $\text{CsPbBr}_3 \text{ QD}^*$, який повертається до основного стану з вивільненням енергії у вигляді ЕХЛ (схематично також показано на Рис. 4.5):





Оскільки в оригінальній статті рівняння X не мало відомостей про стан радикал-аніону аскорбата після реакції, рівняння було доповнене згідно реакції 5 (окиснення $A^{\bullet-}$) зі статті [230].

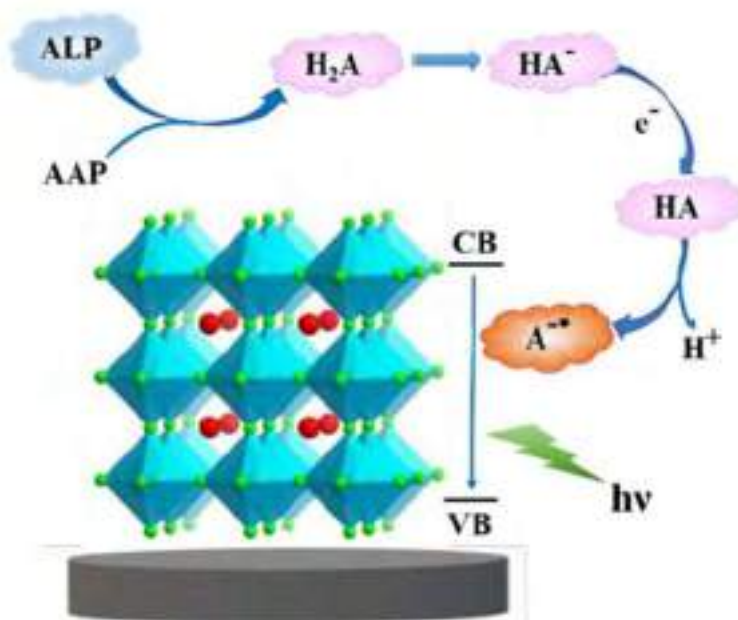
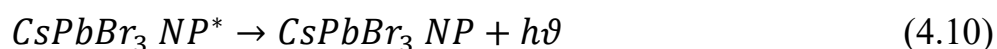
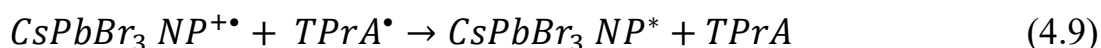


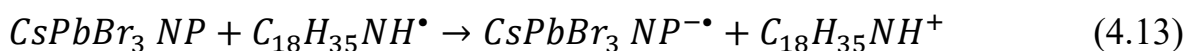
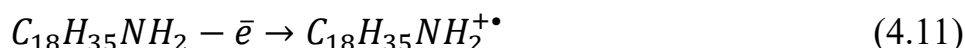
Рисунок 4.5. Ілюстрація механізму EXET реакції в системі $CsPbBr_3$ QD/ H_2Asc . Скорочення ALP та AAP означають лужну фосфатазу та 2-фосфо-L-аскорбінову кислоту відповідно. Зображення взято з роботи [228].

Аналогічний шлях є для іншого сореагенту – трипропіламіну. [224] Він хімічно окиснюється до катіон-радикалу $TPrA^{+\bullet}$, який депротонується до радикалу $TPrA^\bullet$. Саме останній є основним збудником перовськіту у плівці:

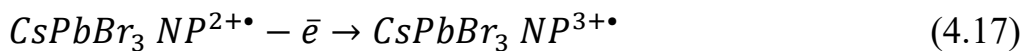
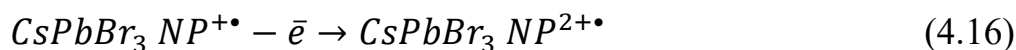


Ключовим чинником для ефективної EXET є стан плівки люмінофора, зокрема її хімічний склад, морфологія поверхні, структура шарів та внутрішньофазні

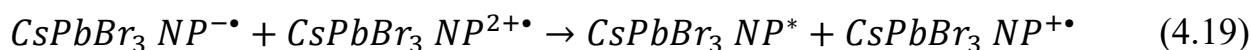
взаємодії. Одним із поширених методів формування перовськітних плівок є переосадження за участі лігандів, що забезпечує м'які умови синтезу. [226] Цей підхід сприяє утворенню нанокристалів типу ядро-оболонка, підвищує гідрофобність і перешкоджає гідролізу у водному середовищі. Водночас така структура знижує електрохімічну доступність поверхні для процесів окиснення/відновлення та впливає на кінетику переносу заряду. Згідно з роботою [232], плівка, що містить CsPbBr_3 , диметилформаїд, олеїнову кислоту та олеїламін, генерує ЕХЛ-сигнал, який, за висновками авторів, зумовлений наявністю олеїламіну. Це узгоджується з відомими властивостями амінів як ЕХЛ-активних сполук. Запропонований механізм включає анодне окиснення олеїламіну з утворенням $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2^{+\bullet}$, який депротонується до сильного відновника $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}^\bullet$, оскільки на довгому алкільному ланцюзі олеїламіну знижується потенціал іонізації електронів на n -орбіталі. Водночас перовськітні частинки переходять до відновленого стану через інжекцію електронів в НВМО:

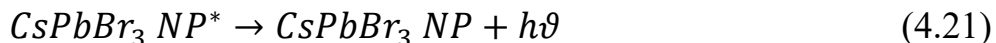
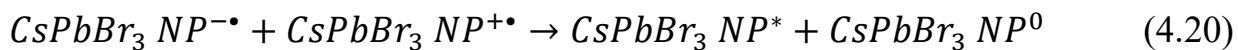


В анодній зоні існують три необоротних піки на електроди з плівкою, які відсутні на чистому електроді, що свідчить про існування трьох заряджених окиснених форм перовськіту:



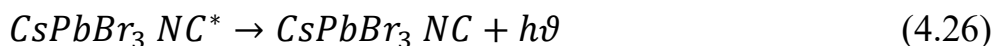
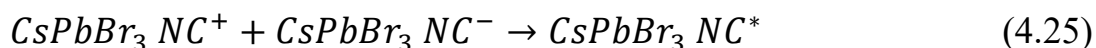
Сигнал ЕХЛ продукується через швидку рекомбінацію між відновленими та окисненими формами перовськіту з утворенням збудженого стану та подальшою релаксацією та емісією ЕХЛ:





Описані процеси ілюструють анігіляційний механізм ЕХЛ, у якому світло випромінюється внаслідок реакції заряджених форм люмінофора. Основним обмеженням анодної ЕХЛ є можливе окиснення сторонніх компонентів зразка при високих потенціалах. Натомість катодна ЕХЛ має переваги: розширення кола можливих реакцій, уникнення продуктів окиснення люмінофорів та зменшення впливу домішок [224].

Плівки перовскітів також можуть генерувати ЕХЛ-сигнал у катодній області. Характерним сореагентом є персульфат калію ($K_2S_2O_8$), який у присутності перовскітних люмінофорів утворює стабільну ЕХЛ. Згідно з результатами, персульфат-аніон $S_2O_8^{2-}$ електрохімічно відновлюється до сульфатного аніон-радикалу $SO_4^{\bullet-}$, який призводить до інжекції дірок в ВЗМО $CsPbBr_3 NC$ з утворенням $CsPbBr_3 NC^+$, водночас $CsPbBr_3 NC$ можуть також бути електрохімічно відновлені до $CsPbBr_3 NC^-$ через інжекцію електронів в НВМО. Таким чином, ЕХЛ реалізується через аннігіляцію продуктів електрохімічного відновлення $CsPbBr_3 NC^-$ та продуктом окиснення $CsPbBr_3 NC^+$ через радикал $SO_4^{\bullet-}$:



Досліджень механізму формування фонові ЕХЛ перовсидисульфату у літературі є обмаль. Існують лише дві статті, що присвячені ЕХЛ пероксидисульфату та її порівнянню з термічною люмінесценцією. Зокрема, у роботі [233] вивчено ЕХЛ у двокамерній комірці з платиновими електродами, де інтенсивність світіння зростала з часом і зникла після вимкнення струму. Зниження рН спричиняло згасання ЕХЛ, що свідчить про конкуренцію побічних процесів (відновлення води, реакції $H\bullet$). Насичення киснем підвищувало інтенсивність, тоді як шліфування електрода її знижувало, підтверджуючи участь

адсорбованого O_2 . Спектр ЕХЛ (399–799 нм) мав піки при 520, 580, 634, 762 і максимум при 703 нм, що відповідає переходам синглетного кисню $O_2(^1\Delta_g)$.

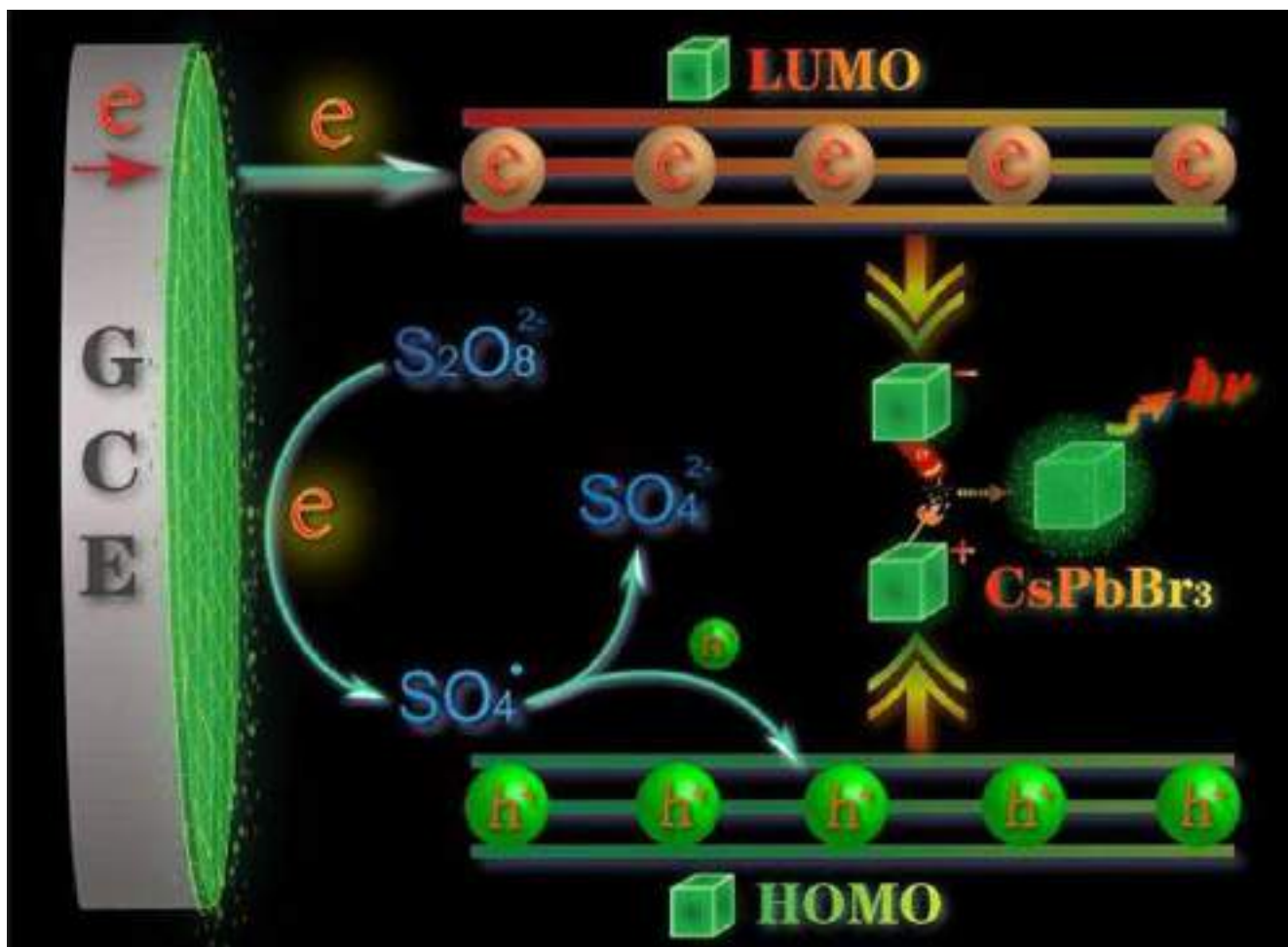


Рисунок 4.6. Анігіляційний механізм катодної ЕХЛ реакції перовськітів. Зображення взято з роботи [234].

4.2. Експериментальні дослідження

4.2.1. Умови та методики проведення експерименту

Електрохімічні та ЕХЛ дослідження проводили із використанням вимірювального комплексу «ЕЛАН-1», як описано в розділі 3.2.1. Використовували скловуглецевий дисковий електрод ($\varnothing$ 3 мм), електрод порівняння Ag/AgCl та платиновий протиелектрод, аналогічно до розділу 3.2.1

Перовськітні плівки наносили двома методами: повільним та швидким термічним. Повільний метод передбачав висихання за кімнатної температури. Розчин перовськітів у ДМСО (концентрація 1 г/л) наносили на електродну поверхню об'ємом 8 мкл (у ранніх експериментах) або 5 мкл (у подальших) та залишали для висихання при кімнатній температурі протягом ночі. Термічний метод полягав у прискореному висиханні при підвищеній температурі: розчин наносили на електрод, який поміщали у камеру з трубчастим електронагрівачем, що підтримував температуру 60 °С. Камера була обладнана рухомим диском і вентиляцією, а електроди нагрівались протягом 10 хв за таймером.

Для часткового звільнення електродної поверхні використовували механічне структурування. Електрод розміщували на осі обертання пристрою, що обертався зі швидкістю 500 об/хв. В центр електроду встановлювали кінчик голки, закріпленої на довгій балці із шарніром, що забезпечувало фіксацію положення голки. Відстань від голки до шарніру була втричі меншою за відстань від шарніру до ручки-маніпулятора, що дозволяло забезпечити точність і відтворюваність насічок. Голку проводили від центру електроду до краю, утворюючи спіральні або рівновіддалені кругові насічки.

4.2.2. Дослідження ЕХЛ властивостей перовськітів із анодними сореагентами

Перовськітні плівки формуються безпосередньо на електродах із вихідного розчину CsPbBr_3 у ДМСО. Під час випаровування розчинника відбувається локальне перенасичення, що ініціює кристалізацію. Швидкість випаровування визначає умови нуклеації та росту кристалів згідно з моделлю Ла Мера: повільне випаровування (за кімнатної температури) забезпечує помірне перенасичення, що призводить до утворення меншої кількості зародків, які виростають у великі кристали з зернистою морфологією. Натомість, термічний метод (60 °С) спричиняє швидке перенасичення з утворенням великої кількості зародків, які формують майже суцільний дрібнозернистий шар. Морфологічні відмінності

впливають на ефективність взаємодії люмінофору з сореагентом у процесах ЕХЛ, оскільки зерниста структура може призвести до неоднорідного розподілу активних центрів та знижувати стабільність плівки в умовах електролізу. У дослідженні базовим перовськітом був CsPbBr_3 , і всі подальші висновки стосуються саме цього матеріалу, якщо не зазначено інше.

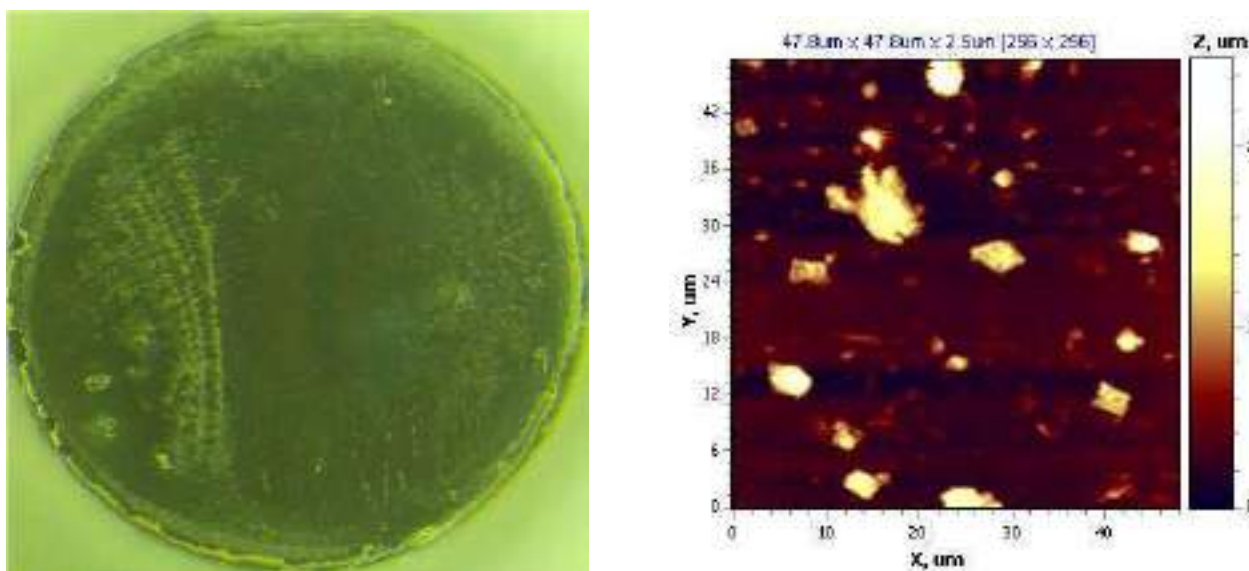


Рисунок 4.7. Фотомікроскопія плівки, утвореної природнім висиханням (зліва), та відповідні АСМ знімки цієї плівки на різних масштабах у 2D проекції (справа).

Фотомікроскопія свідчить, що плівки повільного висихання характеризуються зернистою структурою з окремими яскравими фотолюмінесцентними мікрочастинками, що зумовлює підвищену інтенсивність фотолюмінесценції. Натомість термічний метод сприяє утворенню суцільного шару з нижчою дисперсністю, що призводить до зниження інтенсивності люмінесценції. Відповідні зображення наведено в Додатку В.1. Підвищена локальна концентрація люмінофору в окремих великих зернах може сприяти зростанню безвипромінювальних втрат, зокрема через екситон-екситонну анігіляцію або пастка-асистовану рекомбінацію, що знижує ефективність ЕХЛ. Морфологія плівки також впливає на розподіл радикалів сореагенту поблизу електрода. Зона існування короткоживучих радикалів обмежується мікрометровим

масштабом від електродної поверхні. Великі кристалічні зерна можуть виходити за межі цієї зони, тому активні радикали переважно взаємодіють із люмінофором, розташованим у міжзернових просторах, тоді як верхні частини зерен залишаються неактивними в ЕХЛ-процесах.

Результати АСМ для плівок повільного висихання підтвердили їхній суцільний характер: навіть у міжзернових зонах наявні кристали меншого розміру, що забезпечують безперервний контакт із електродом. Сформована плівка становить структурований, але неперервний шар із широким розподілом розмірів кристалітів. Цей морфологічний профіль визначає ефективну площу контакту між радикалами сореагенту та люмінофором. Детальніші АСМ-знімки наведено в Додатку В.2.

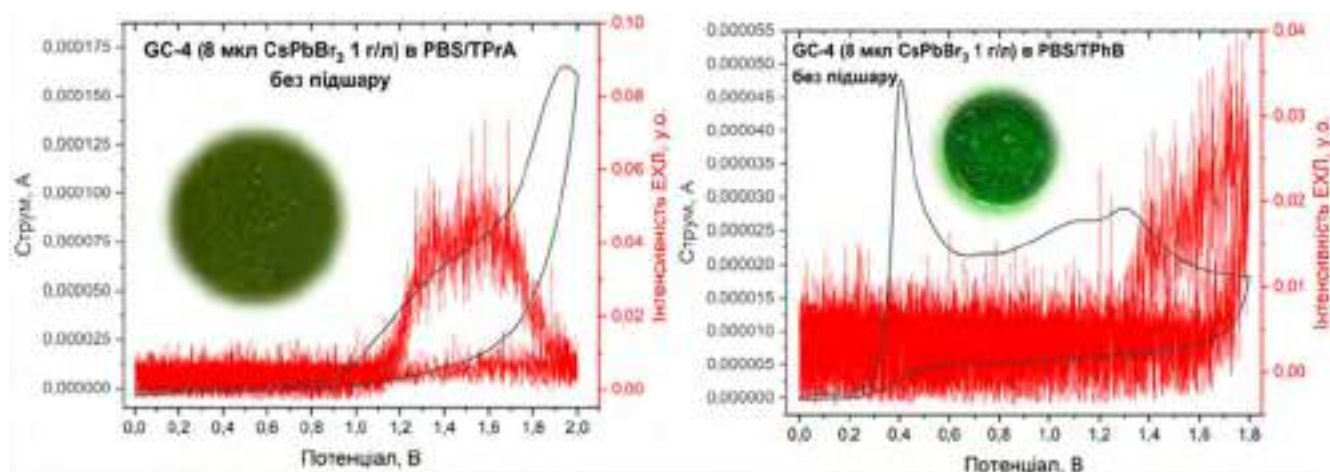


Рисунок 4.8. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані довгим висиханням, у розчині 10 ммоль/л ТПА (зліва) та 1 ммоль/л ТФБН (справа) у ФБ, дегазований.

Дослідження плівок CsPbBr_3 , отриманих повільним висиханням, виявило наявність ЕХЛ-сигналу при використанні як ТПА, так і ТФБН як сореагентів. У випадку ТФБН продукти його електрохімічного окиснення можуть проявляти сенсibiliзаційні властивості та низьку власну люмінесценцію. Початок ЕХЛ для обох сореагентів спостерігається приблизно при однакових потенціалах (близько 1,2 В). Для ТПА максимум ЕХЛ збігається з піком окиснення, тоді як для ТФБН

ініціація ЕХЛ пов'язана з ділянкою вольтамперометричної кривої після проходження основних електрохімічних хвиль окиснення. На вольтамперограмах спостерігаються характерні електрохімічні хвилі (зміни нахилу кривої) при потенціалах $\sim 0,45$, $\sim 0,7$, $\sim 1,1$ та $\sim 1,3$ В, що вказує на послідовність електрохімічних реакцій у системі. Ймовірно, на цьому етапі утворюються проміжні продукти поліфенілу, які сенсibilізують люмінесценцію та накопичуються до критичної концентрації, необхідної для ініціації ЕХЛ. Попередні дослідження показали, що окиснення ТФБН може генерувати дві хвилі ЕХЛ, при цьому друга менш залежна від взаємодії з люмінофором [144]. Тому спостережуваний ЕХЛ-сигнал може бути результатом накладання цих хвиль. Враховуючи потенціали в анодній зоні, перовськітна плівка є нестабільною та піддається розчиненню. Це підтверджується варіативністю ЕХЛ-сигналу між однаково підготовленими електродами. Хоча CsPbBr_3 має певну стійкість до гідролізу, електроліз частково руйнує плівку. Наявність та інтенсивність ЕХЛ-сигналу залежать від балансу між деструкцією плівки та накопиченням продуктів окиснення сореагенту. Візуальний аналіз фотолюмінесценції до та після електролізу підтверджує домінуючий вплив електролізу на деструкцію плівки порівняно з гідролізом.

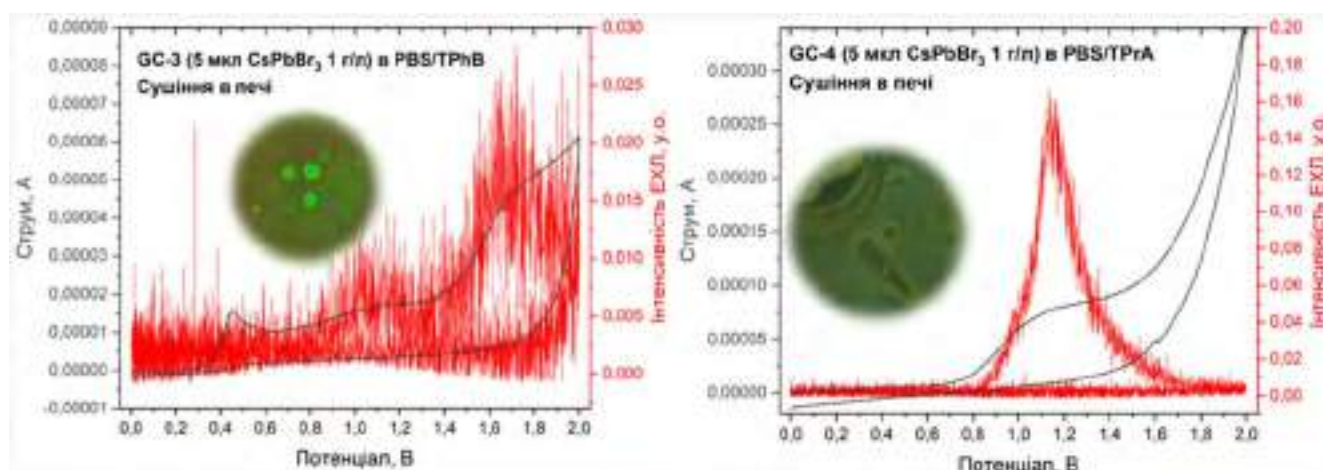


Рисунок 4.9. Графіки ЕХЛ та відповідних вольтамперограм для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 1 ммоль ТФБН (зліва) та 10 ммоль/л ТПА (справа) у ФБ, дегазований. На вкладених фотографіях мікроскопія плівок в звичайному світлі та в УФ.

Плівки, отримані термічним методом, також генерують ЕХЛ-сигнал. Порівняння результатів показало, що такі плівки демонструють кращі ЕХЛ-характеристики: інтенсивність ЕХЛ в деяких випадках була до 10 разів вищою, а її ініціація спостерігалась на ~ 400 мВ раніше (при нижчих потенціалах). Найбільш ймовірним поясненням є підвищена стабільність суцільної дрібнозернистої плівки до електрохімічної деструкції. Спостереження, що 10-хвилинне нагрівання не завжди забезпечує повне видалення ДМСО, дає підстави припустити, що залишковий розчинник може підвищувати стабільність плівки під час електролізу. Залишковий ДМСО, заповнюючи міжзернові простори, може виконувати роль бар'єрної речовини, що зменшує проникнення електроліту та захищає перовськітну структуру від деградації. Однак контроль за вмістом залишкового розчинника є технічно складним, тому це залишається гіпотезою. При аналізі ЕХЛ-сигналу з ТФБН іноді спостерігалася типова двогорба форма. Це може бути зумовлено наявністю мікропор у плівці, що забезпечують окиснення сореагенту на відкритих ділянках електрода. Продукти окиснення дифундують до перовськітних кристалів на поверхні плівки, генеруючи ЕХЛ. Ця ідея часткового деблокування поверхні для прямої електрохімічної реакції стала предметом подальших досліджень. Експерименти на сталевих електродах з аналогічним дизайном не дали жодного ЕХЛ-сигналу. Відсутність ЕХЛ на металевих підкладках пояснюється ефектом безвипромінювальної передачі енергії збуджених станів до металу, відомим як модель взаємодії «частинка – площа» (CPS/NSET), згідно з якою швидкість гасіння зростає обернено пропорційно до четвертого степеня відстані ($\propto 1/d^4$). Для тонких перовськітних плівок цей механізм є домінуючим та повністю пригнічує ЕХЛ-емісію.

Першою стратегією впливу на формування плівки та її стабільність було нанесення підшару перед кристалізацією перовськітів. Фізичні дефекти на поверхні електрода можуть впливати на кристалізацію, тому нанесення підшару мало забезпечити більш однорідну поверхню. Крім того, підшар зменшував електроактивність поверхні, що знижувало деструктивний вплив на перовськітні плівки. Для формування підшару обрано продукти електроокиснення ТФБН

(поліфеніли), які утворюють електропасивуючий шар та можуть проявляти сенсibilізуєчий ефект. Для цього полірований електрод занурювали в розчин ТФБН у ФБ та проводили п'ять циклів електролізу. Після формування підшару на нього наносили розчин перовськіту стандартним методом.

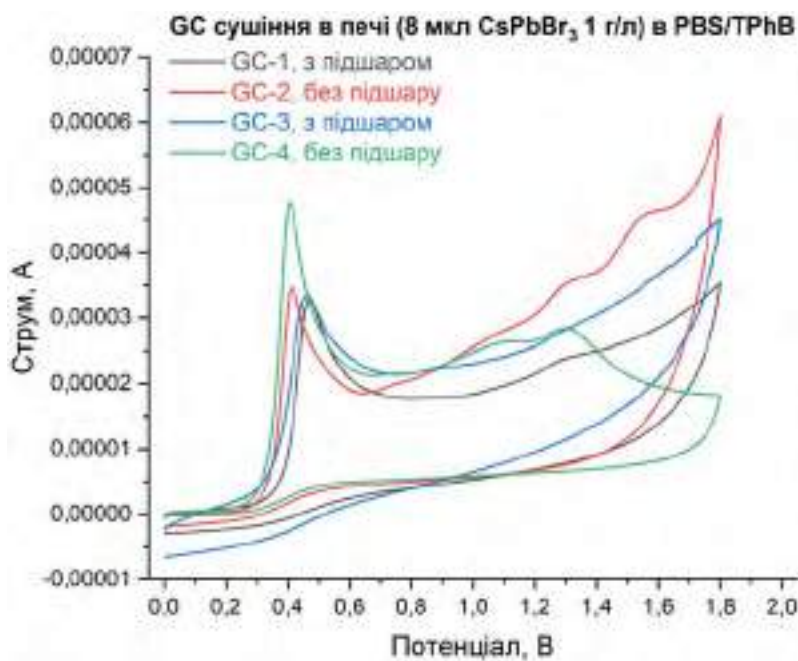


Рисунок 4.10. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, із підшаром та без у розчині 1 ммоль/л ТФБН у ФБ, дегазований.

Електроди з плівками CsPbBr_3 на підшарі з продуктів окиснення ТФБН демонстрували значно вищий ЕХЛ-сигнал. Зокрема, для пари GC-3 (з підшаром, $\sim 0,055$ у.о.) та GC-4 (без підшару, $\sim 0,020$ у.о.) підвищення становило $\sim 2,8$ рази, тоді як для GC-1/GC-2 різниця була ще більшою (рис. 4.11). Утворена гетероструктура «електрод – полімерний підшар – перовськітна плівка – розчин ТФБН» свідчить про безпосередню участь підшару в електрохімічних реакціях ТФБН. Порівняння електрохімічної поведінки показало суттєві зміни. На електродах без підшару спостерігалось до п'яти електрохімічних хвиль при потенціалах $\sim 0,45$, $\sim 0,8$, $\sim 1,1$, $\sim 1,4$ та $\sim 1,6$ В, тоді як на електродах з підшаром ці хвилі були менш виразними, а загальні амплітуди струмів нижчими при тих самих потенціалах. Ці зміни вказують

на зниження електрохімічної активності поверхні внаслідок покриття поліфенільними продуктами окиснення ТФБН.

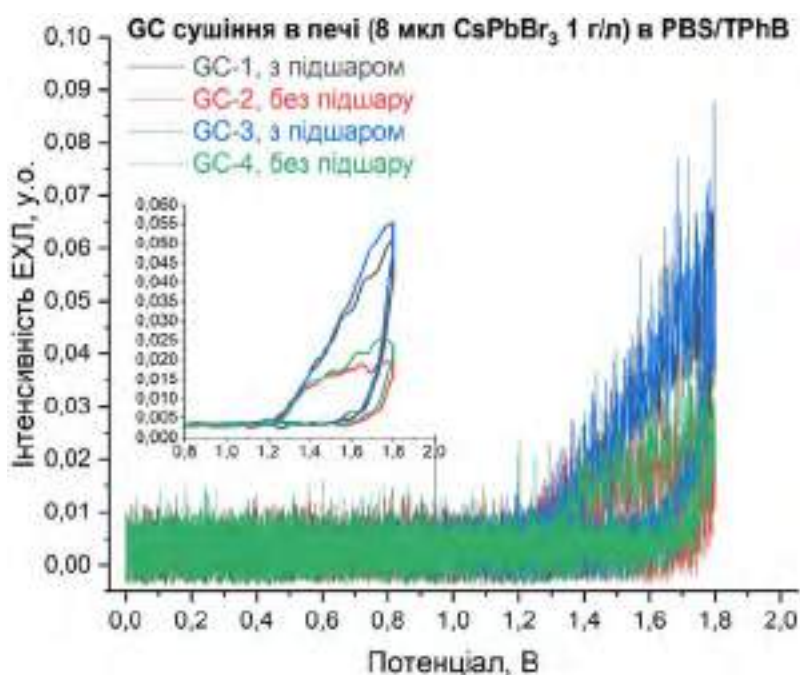


Рисунок 4.11. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, із підшаром та без у розчині 1 ммоль/л ТФБН у ФБ, дегазований. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 80 точок).

У випадку плівок повільного висихання з ТПА спостерігається значна варіативність ЕХЛ-сигналу. Електроди без підшару демонструють як максимальні, так і мінімальні значення сигналу, тоді як електроди з підшаром забезпечують стабільніший і більш однорідний рівень ЕХЛ. Зокрема, при використанні того самого фізичного електрода (диск GC-2) в різних конфігураціях – з підшаром та без – спостерігався стабільно вищий рівень сигналу порівняно з іншими електродами. Це свідчить про те, що індивідуальні характеристики електрода (стан поверхні) впливають на ЕХЛ незалежно від наявності підшару, проте підшар знижує розкид між зразками.

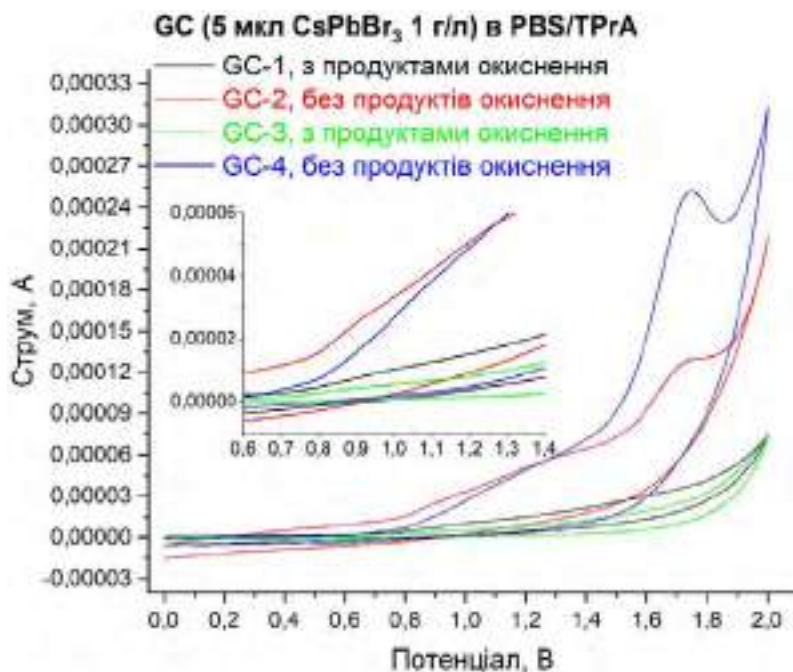


Рисунок 4.12. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані довгим висиханням, із підшаром та без у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований.

Характерною зміною є потенціальний зсув ЕХЛ: для плівок без підшару ЕХЛ ініціюється при нижчих потенціалах та має розмиту форму кривої, тоді як для плівок з підшаром сигнал починається в зоні вищих потенціалів зі зсувом $\sim 200\text{--}300$ мВ. Це пояснюється зниженням електрохімічної активності покритої поверхні, що потребує вищих потенціалів для окиснення сореагенту. Підшар формує дифузійний бар'єр для сореагенту, знижуючи електрокаталітичну активність покритої поверхні. Також не виключене хімічне перехоплення радикалів поліфенільною плівкою, що додатково зменшує концентрацію активних проміжних форм у зоні люмінесценції.

При порівнянні методів висихання для електродів із підшаром у системі з ТПА виявлено суттєві відмінності (рис. 4.14). ЕХЛ-сигнал для плівок термічного методу має ширшу форму та є більш однорідним між електродами. Натомість, для плівок повільного висихання сигнал вузький і досягає більшої пікової інтенсивності. Більший сигнал для повільного висихання може бути пов'язаний із

наявністю більших кристалітів перовськіту, які мають менше поверхневих дефектів на одиницю об'єму та є більш стійкими до електрохімічної деструкції.

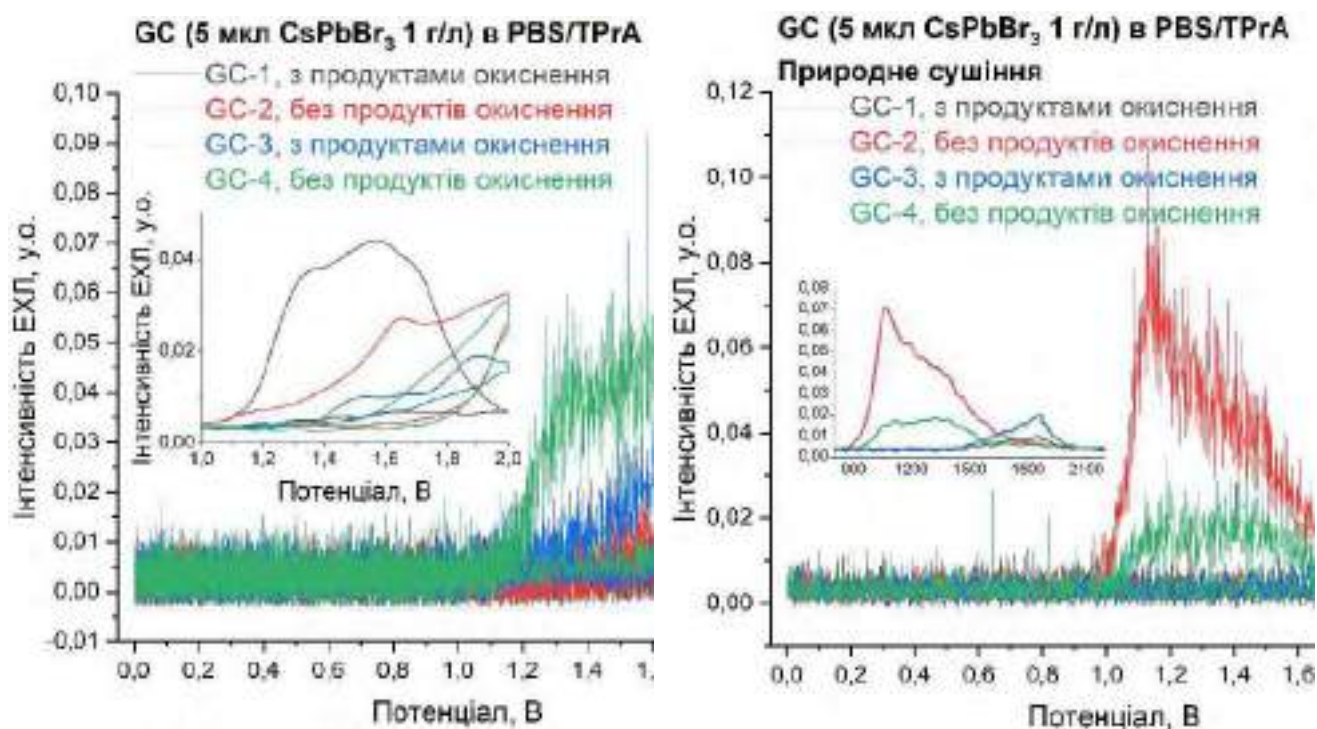


Рисунок 4.13. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані довгим висиханням, із підшаром та без у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок)

На основі отриманих результатів встановлено, що зміна об'єму краплі розчину перовськіту та модифікація плівок полівінілбутиралем не впливають суттєво на інтенсивність ЕХЛ-сигналу, тоді як ключовим фактором є концентрація перовськіту у вихідному розчині. Зростання концентрації від 0,4 до 0,8 г/л призводить до посилення сигналу, проте при 1,0 г/л спостерігається його зниження та зміщення максимуму в бік вищих потенціалів, що може бути зумовлено агрегацією зерен та самогасінням люмінесценції.

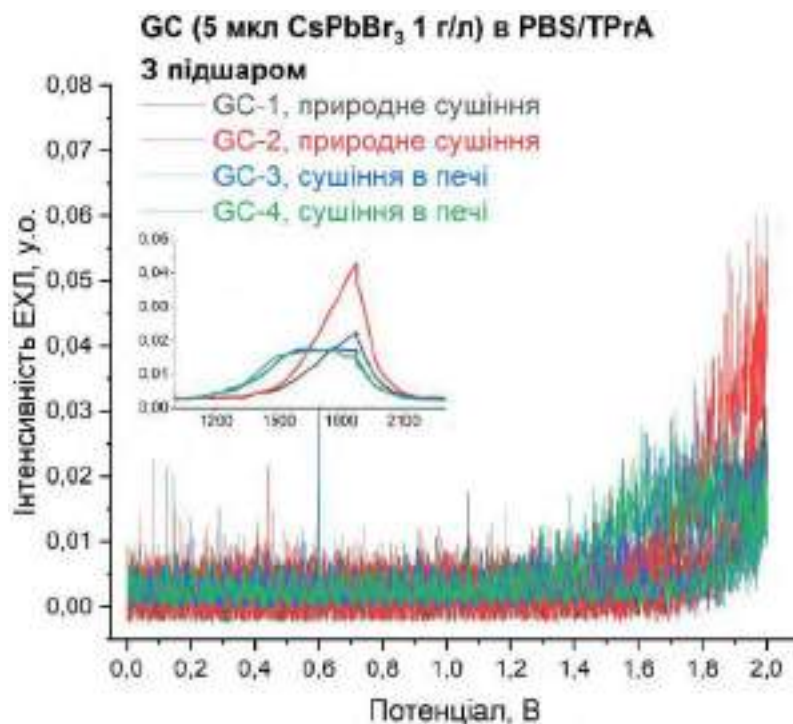


Рисунок 4.14. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr₃, отримані швидким та довгим висиханням, із підшаром у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований. На вкладеному графіку згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок).

Дослідження впливу швидкості сканування показало, що наявність плівки змінює характер вольтамперограм, зумовлюючи появу додаткових електрохімічних хвиль та прояв внутрішнього опору. Зі збільшенням швидкості сканування зростає інтенсивність ЕХЛ і зменшується деградаційний вплив електролізу, що свідчить про комбінований механізм контролю процесів – дифузійний та обмежений перенесенням заряду через напівпровідникову структуру плівки. Детальніше результати описано в Додатку В.3.

Наступним етапом стало дослідження впливу контрольованого часткового видалення плівки на ЕХЛ-властивості. Частину плівки видаляли методом механічного структурування за допомогою голки. Початкова гіпотеза полягала в тому, що оголення поверхні електрода створюватиме концентричні борозенки, які відкриватимуть додаткові електродні ділянки для прямого окиснення сореагенту. Генеровані на оголених ділянках радикали дифундуватимуть до сусідніх ділянок збереженої плівки, посилюючи ЕХЛ-емісію – механізм, аналогічний моделі

локального підсилення інтенсивності за рахунок контролю потоку радикалів (LEFIRC). Водночас, структурування зменшує загальну кількість люмінофору, тому результуючий ефект є накладанням двох протилежних факторів.

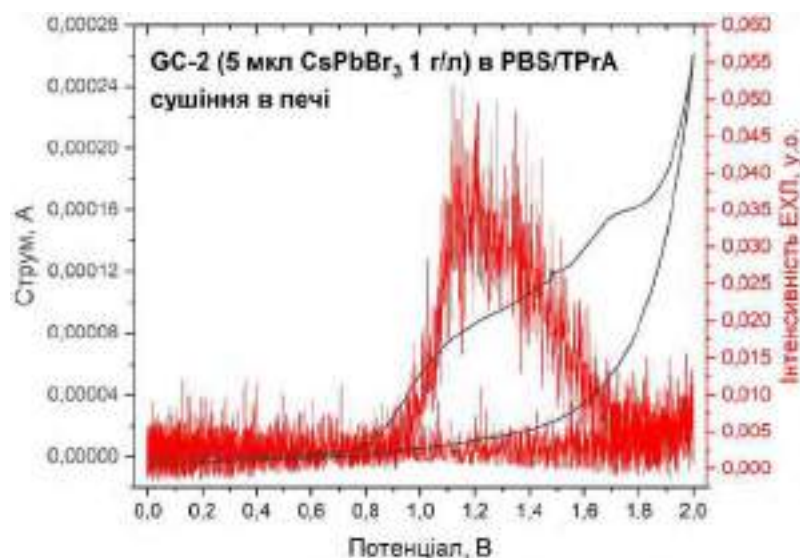


Рисунок 4.15. Графік ЕХЛ для скловуглецевого електроду з плівкою CsPbBr_3 , отримана швидким висиханням, із механічним структуруванням у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований.

Ця гіпотеза певною мірою підтвердилася: серед результатів спостерігалися електроди з вищим ЕХЛ-сигналом порівняно з немодифікованими плівками. Значною зміною стала підвищена багаторазовість: тоді як інтактні плівки давали лише один ЕХЛ-сигнал і втрачали здатність до світіння після першого сканування, модифіковані структуруванням плівки генерували сигнали під час кількох послідовних сканувань (рис. 4.16). Форма вольтамперограм таких плівок була подібною до електролізу чистого електрода, що свідчить про те, що відкриті ділянки поверхні дійсно виступають основними центрами реакцій сореагенту.

Гетерогенна поверхня – поєднання борозенок та залишкової плівки – запобігає суцільній деградації: борозенки забезпечують надходження свіжого електроліту, а сусідні ділянки плівки захищені від прямого електролізу. Цей ефект можна посилити, обравши менш руйнівний режим роботи та застосувавши додаткові механізми захисту плівки.

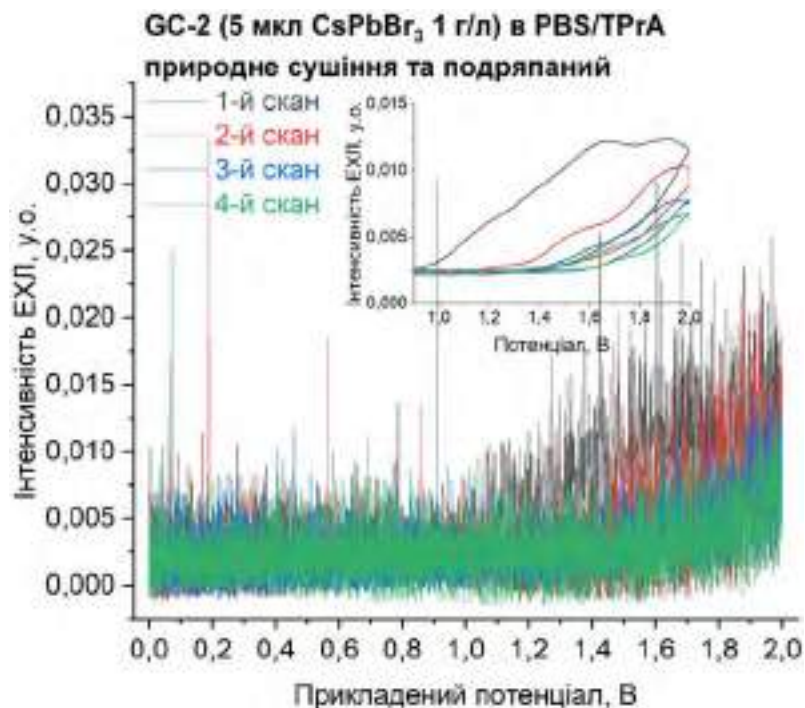


Рисунок 4.16. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr₃, отримана довгим висиханням, після механічного структурування у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований, для 4 сканувань. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок).

При порівнянні методів висихання помітні зміни у формі ЕХЛ-сигналу (рис. 4.17). Для повільного висихання крива є дифузною, розмитою, з тенденцією до зростання зі збільшенням потенціалу. Для термічного методу спостерігаються чіткіші хвилі з максимумом близько 1,3 В та більш вираженим спадом. Це свідчить про значний вплив морфології та кристалічності плівки на кінетику та ефективність ЕХЛ-процесів.

Оскільки ця гіпотеза дала обнадійливий результат, було вдосконалено технологію механічної модифікації (описано в Додатку В.4).

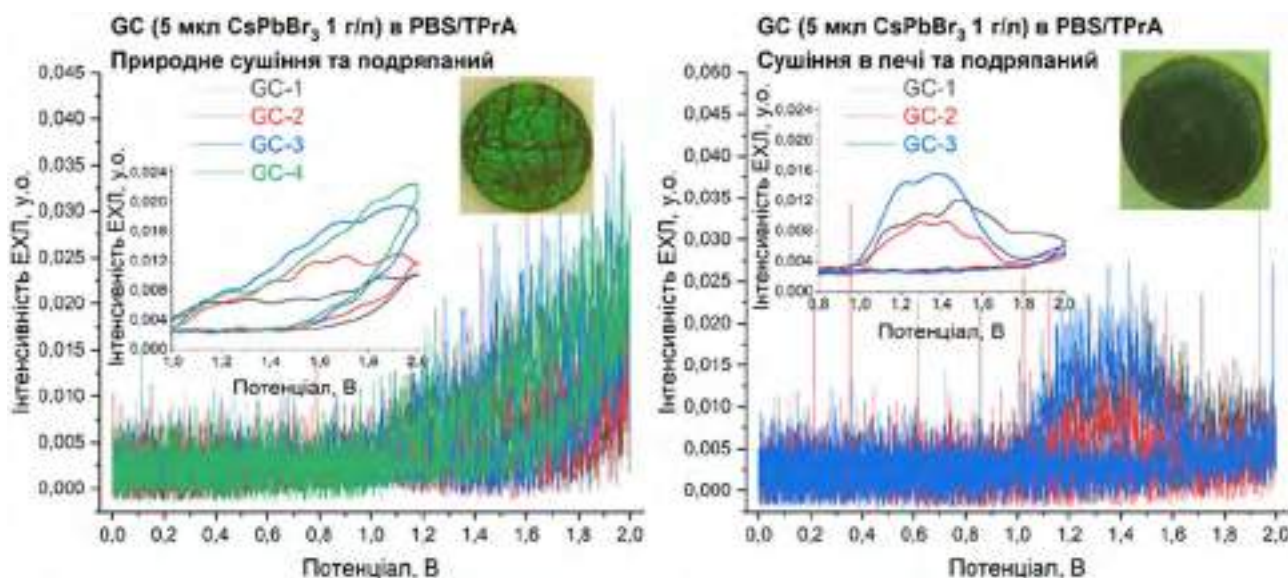


Рисунок 4.17. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким (справа) та довгим (зліва) висиханням, після механічного структурування у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 80 точок).

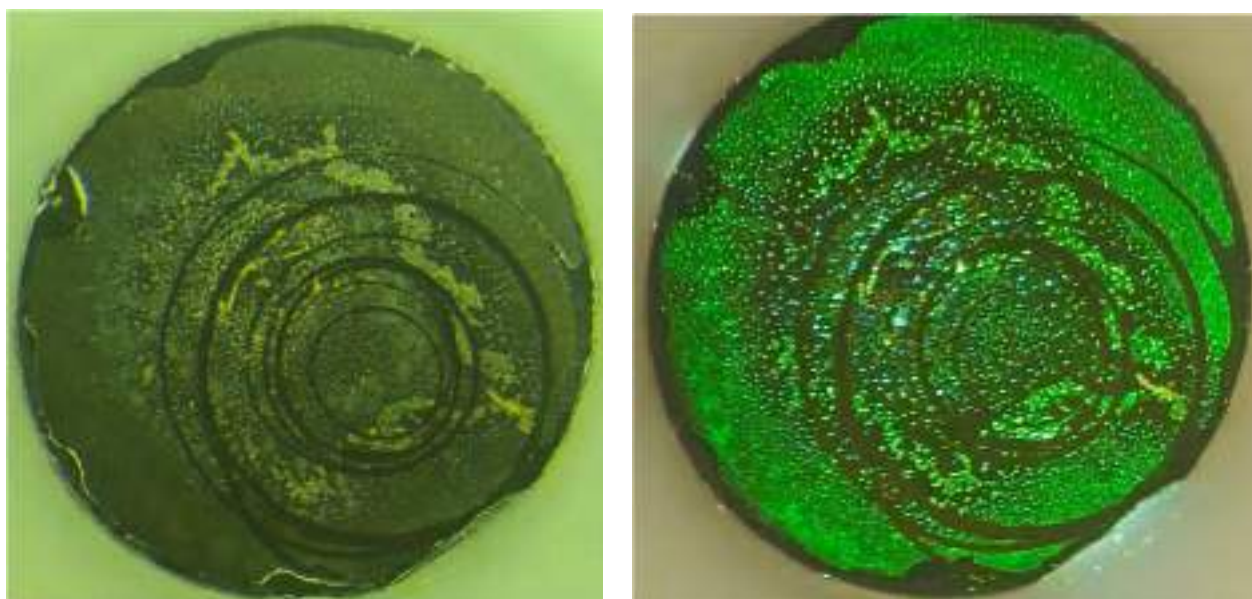


Рисунок 4.18. Фотомікроскопія скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані довгим висиханням, після механічного структурування при звичайному освітленні (зліва) та в УФ-світлі (справа).

Оптимізація параметрів структурування дозволила досягти значного підвищення інтенсивності ЕХЛ-сигналу. Зокрема, на рис. 4.19 (права панель)

найвищий сигнал (GC-1, $\sim 0,20$ у.о.) перевищував типові значення для немодифікованих плівок у 5–7 разів. На відповідних вольтамперограмах для електродів із високою інтенсивністю ЕХЛ-сигналу спостерігається характерна електрохімічна хвиля в діапазоні 0,8–1,4 В із вищими струмами порівняно з електродами, які демонструють менший сигнал. Вищі струми після 1,4 В можуть свідчити про кращу електрохімічну доступність поверхні електрода внаслідок мінімізації покриття плівкою.

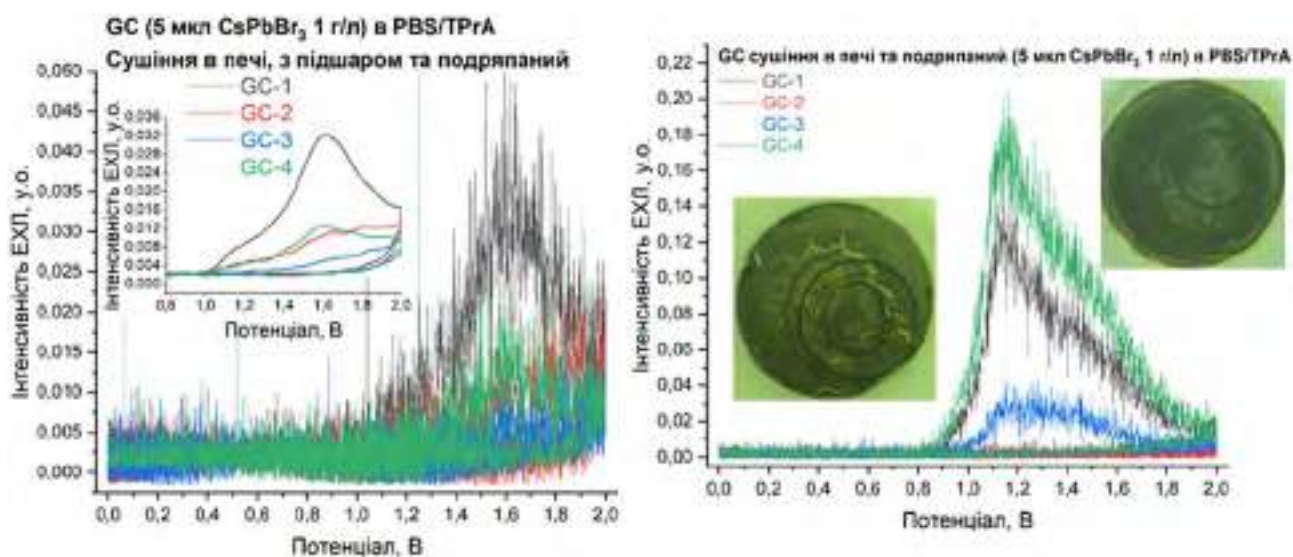


Рисунок 4.19. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, після механічного структурування з підшаром (зліва) та без підшару (справа) у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок). На фотографіях деякі електроди після модифікації.

Нанесення підшару продуктів електроокиснення ТФБН у поєднанні зі структуруванням призводить до зниження загальних струмів через часткове блокування поверхні більш товстою плівкою (підшар + CsPbBr_3). На вольтамперограмах спостерігаються електрохімічні хвилі при потенціалах $\sim 1,05$, $\sim 1,4$ та $\sim 1,6$ В. Відповідні ЕХЛ-сигнали для електродів із підшаром дещо вищі за ті, що були отримані на плівках без підшару та без структурування. Це свідчить про позитивний ефект окисного підшару, ймовірно, завдяки ефективнішій генерації

радикалів сореагенту на відкритих ділянках електрода та сенсibiliзуючому впливу поліфенільного шару. Для системи з ТФБН підшар чинить активуючий вплив на ЕХЛ, тоді як для ТПА ефект є радше інактивуючим. Проте у разі застосування механічного структурування інтенсивність сигналу з ТПА зростає завдяки утворенню мікровікон, що поліпшують контакт із електролітом.

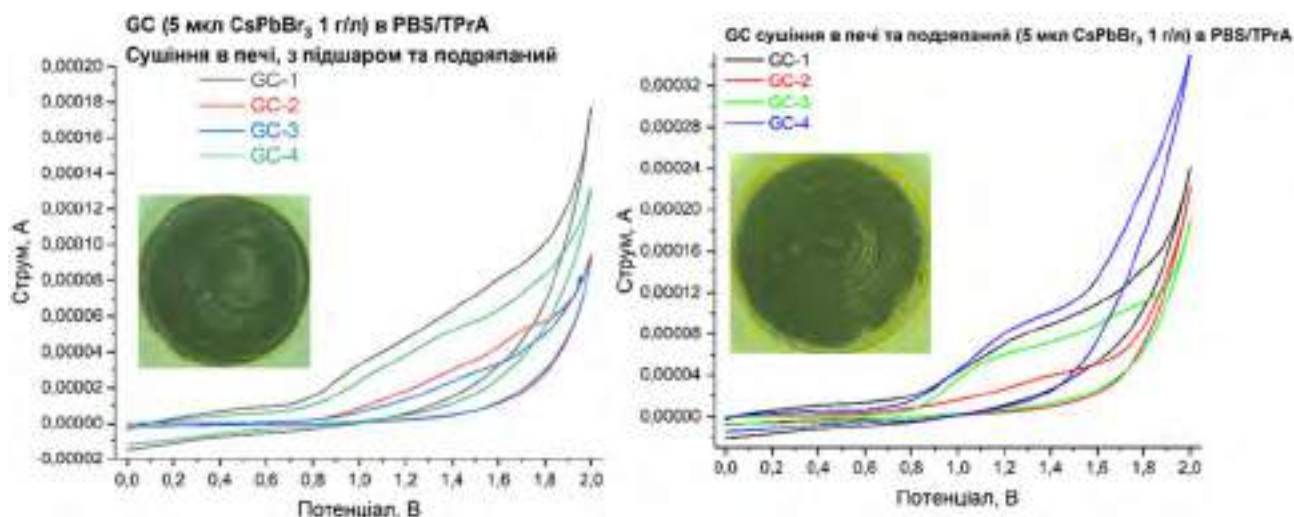


Рисунок 4.20. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr₃, отримані швидким висиханням, після механічного структурування із підшаром (зліва) та без (справа) у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований.

Порівняння методів висихання підтверджує попередні висновки: термічний метод забезпечує кращі результати як за інтенсивністю, так і за формою ЕХЛ-сигналу. На вольтамперограмах термічного методу спостерігаються дві виразні електрохімічні хвилі, що свідчить про оптимальну морфологію плівки для ефективного електрохімічного процесу.

Перовськіти CsPbBr₃ демонструють нестабільність в анодній області, будучи схильними до деструкції та поступового розчинення під час електролізу. Обидва досліджені сореагенти – ТПА та ТФБН – забезпечують ЕХЛ-сигнал із плівками CsPbBr₃, хоча його інтенсивність є помірною. Термічний метод формування плівок дає кращі результати ЕХЛ порівняно з повільним висиханням. Це пов'язано з утворенням суцільнішої, більш однорідної плівки з дрібнозернистою структурою,

яка забезпечує кращий контакт із поверхнею електрода та більшу площу взаємодії із радикалами сореагенту

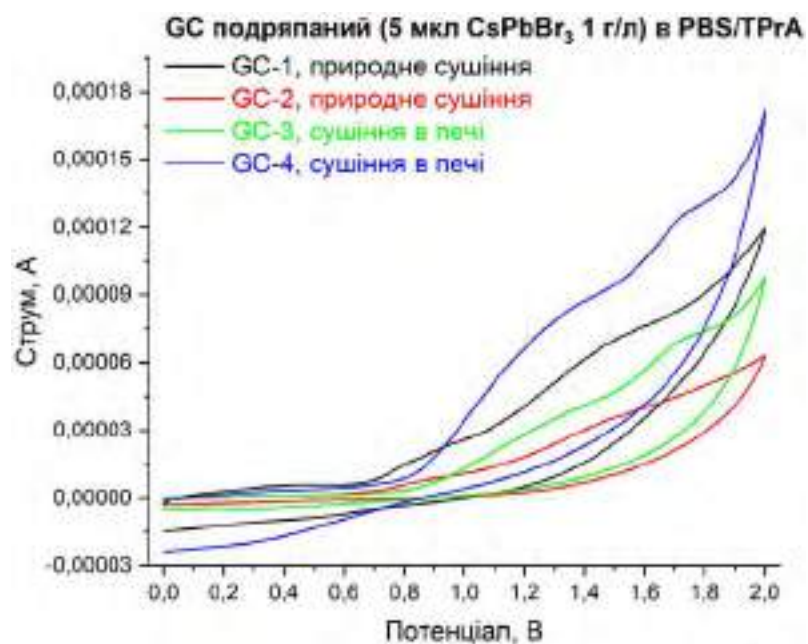


Рисунок 4.21. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким та довгим висиханням, після механічного структурування у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований.

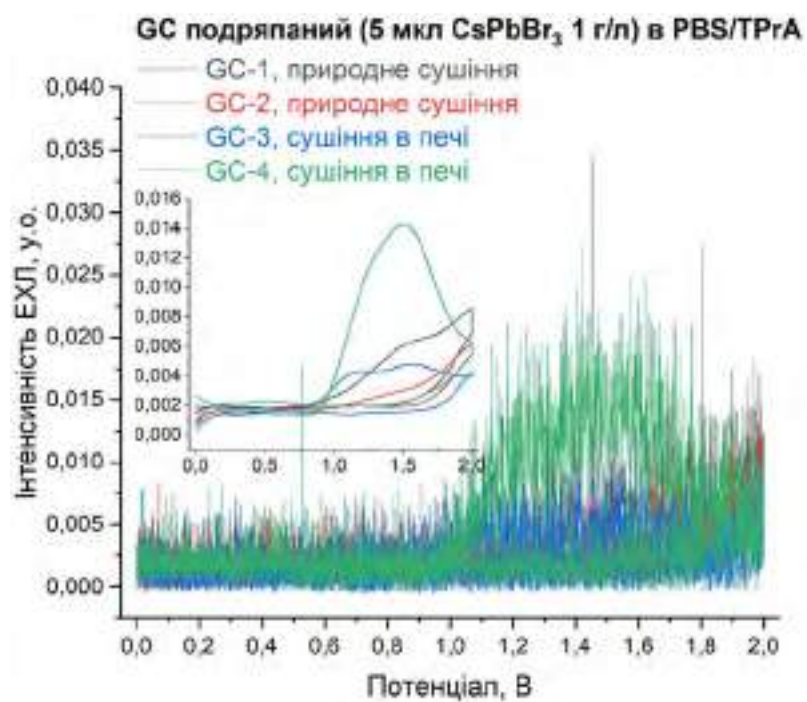


Рисунок 4.22. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким та довгим висиханням, після механічного

структурування у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок).

Плівки повільного висихання, демонструючи високу фотолюмінесцентну активність, мають нижчий ЕХЛ-сигнал, зсув максимуму ЕХЛ-хвилі до вищих потенціалів та більш розмиту форму кривої, що пов'язано зі зниженою площею контакту між великими кристалітами та електродною поверхнею. Для системи з ТФБН оптимальною стратегією є нанесення підшару продуктів електроокиснення ТФБН. Для ТПА найкращою стратегією є механічне структурування – створення концентричних борозенок на поверхні плівки. Поєднання підшару та структурування забезпечує багаторазовість ЕХЛ-сигналу, що є перспективним для практичних застосувань.

4.2.3. Дослідження ЕХЛ властивостей перовськітів із катодними сореагентами

Дослідження системи з пероксидисульфатом ($K_2S_2O_8$) як сореагентом у катодній області виявило характерні особливості ЕХЛ. На чистому скловуглецевому електроді у розчині 0,1 моль/л $K_2S_2O_8$ у фосфатному буфері (ФБ) спостерігалась висока фонова ЕХЛ, що свідчить про власну ЕХЛ-активність сореагенту. На вольтамперограмах виявлено три електрохімічні хвилі при потенціалах $\sim -1,5$, $\sim -1,8$ та $\sim -2,1$ В, а ЕХЛ ініціюється від потенціалу $\sim -1,4$ В. На зворотному ході після $-2,1$ В спостерігаються значні зміни струму, ймовірно пов'язані з електролізом води, який супроводжується інтенсивним газоутворенням. Бульбашки на поверхні електрода змінюють товщину дифузійного шару та блокують доступ електроактивних частинок до електродної поверхні.

Інтенсивність ЕХЛ зростала зі збільшенням від'ємного потенціалу, проте це зростання обмежувалось утворенням бульбашок, які блокували електродну поверхню. Цей ефект проявлявся як характерні стрибки на графіках ЕХЛ-сигналу. Фоновий ЕХЛ-сигнал збільшувався з кожним циклом електролізу, досягнувши

стабільного максимуму після приблизно 20 сканувань на одному електроді. Інтенсивність зростає у 6 разів (від 0,5 до 3 В за шкалою ФЕП), і на максимальному рівні залишалася стабільною, що свідчить про поступове встановлення стаціонарного стану системи.

При дослідженні перовськітних плівок у цій системі форма вольтамперограм змінюється порівняно з чистим електродом: струми мають менші значення через наявність плівки. Електрохімічні хвилі розташовані близько -1,2, -1,6 та -2,3 В, причому після першої хвилі рівень струму знижується до $\sim -2,0$ В. ЕХЛ ініціюється після -1,6 В, що збігається з відповідною електрохімічною хвилею. З наступними циклами електролізу струми різко знижуються протягом перших двох сканувань, але з кожним подальшим циклом спостерігається їхнє поступове зростання.

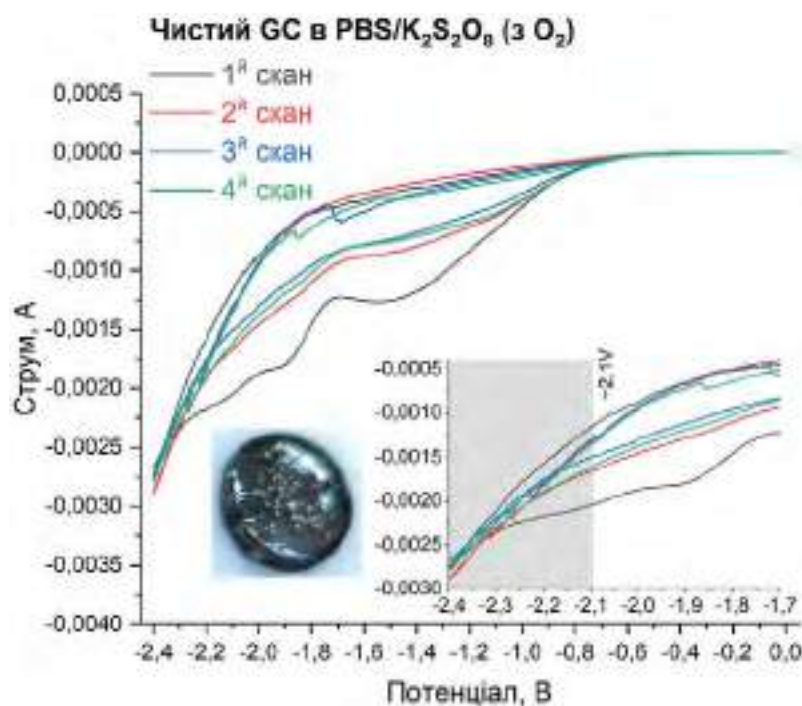


Рисунок 4.23. Графіки вольтамперограм для скловуглецевого контрольного електроду без плівки у розчині 0,1 моль/л K₂S₂O₈ у ФБ, дегазований. На вкладених графіках зображені зміни в сигналі струму в зоні активного росту бульбашок при розрядці фону, що починається приблизно після -2,1 В, та фотографія з прикладом цих бульбашок. Зміни форми кривих у верхній частині пов'язані з утворенням бульбашок, ця частина кривої струму відповідає стану зниження потенціалу до нуля.

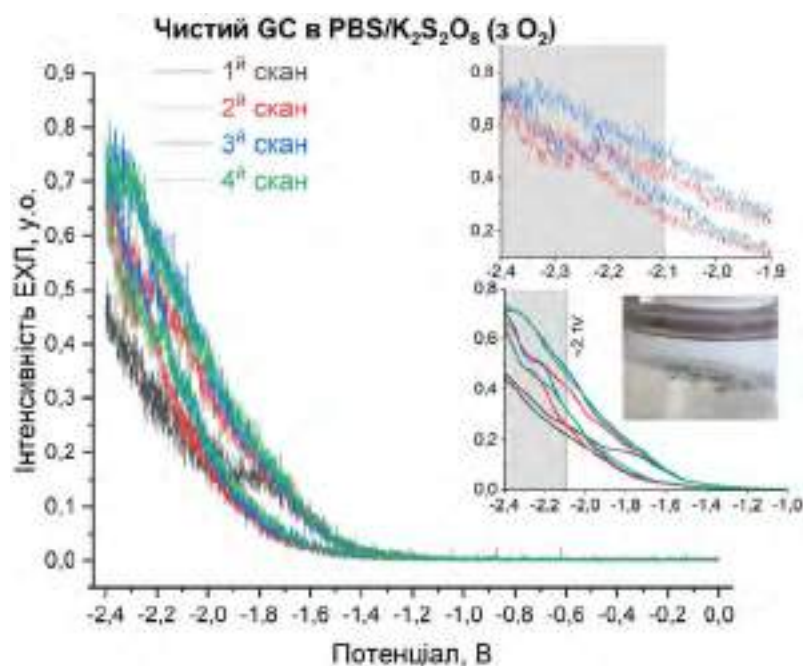


Рисунок 4.24. Графіки ЕХЛ для скловуглецевого контрольного електроду без плівки у розчині 0,1 моль/л $K_2S_2O_8$ у ФБ, дегазований. На вкладених графіках зображені зміни в сигналі ЕХЛ в зоні активного росту бульбашок при розрядці фону, що починається приблизно після -2,1 В, та фотографія з прикладом цих бульбашок.

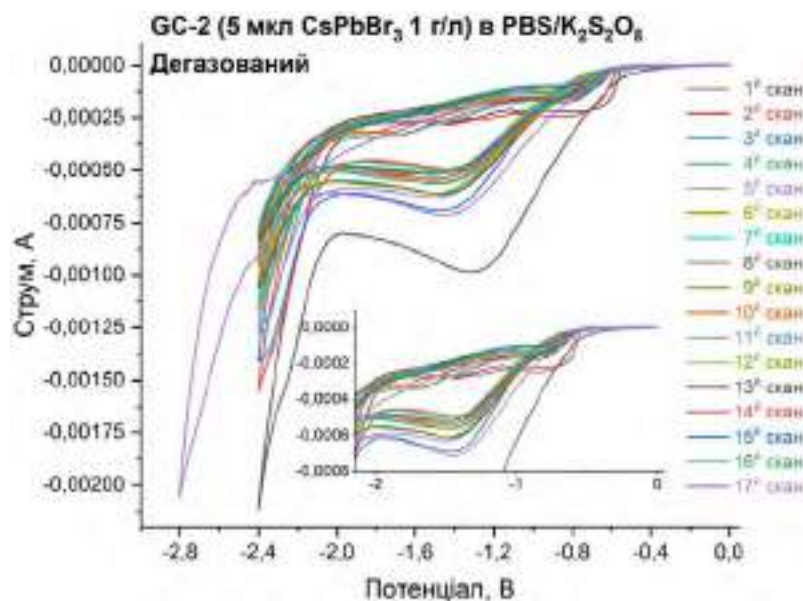


Рисунок 4.25. Графіки вольтамперометрії для скловуглецевого електроду з плівкою $CsPbBr_3$, отримані швидким висиханням, у розчині 0,1 моль/л $K_2S_2O_8$ у ФБ, дегазований. На вкладеному графіку вказані останні сканування в відповідному масштабі.

Зростання струмів пояснюється впливом бульбашок газу, які, утворюючись на дефектах плівки, створюють локальний механічний та гідростатичний тиск, що сприяє розширенню тріщин та збільшенню пористості плівки. Часткове деблокування електродної поверхні призводить до зростання струмів. Водночас більш пориста структура плівки може сприяти збільшенню локальної концентрації сореагенту в порах. На графіках ЕХЛ з кожним скануванням зростає як максимальне значення, так і загальний інтеграл кривої.

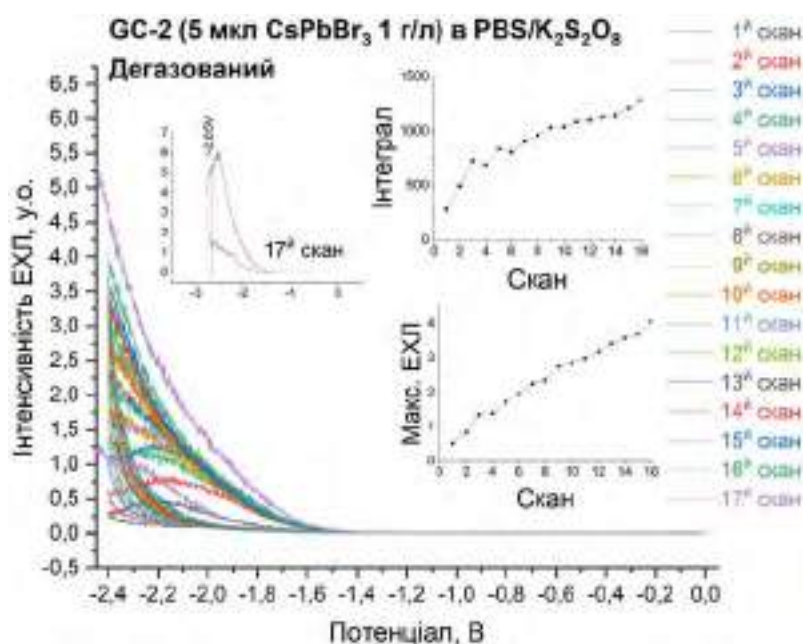


Рисунок 4.26. Графіки ЕХЛ для скловуглецевого електроду з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 0,1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ФБ, дегазований. На вкладених графіках залежності інтегралу під кривою ЕХЛ та максимуму ЕХЛ від сканувань, а також окремо 17-е сканування, на якому спостерігається поява люмінесценції під час зниження потенціалу.

Окремо відзначено 17-те сканування: при зміні потенціалу до -2,8 В ЕХЛ-сигнал зростав до $\sim -2,4$ В (~ 6 у.о.), потім його інтенсивність знижувалася, а при досягненні потенціалу $\sim -2,65$ В на зворотному ході ЕХЛ знову починав зростати, формуючи нову хвилю ($\sim 1,5$ у.о.). Зростання ЕХЛ-сигналу на зворотному ході при відсутності відповідного струмового піку на вольтамперограмі може бути зумовлене двома механізмами. По-перше, реакцією залишкових радикалів $\text{SO}_4^{\bullet-}$,

утворених під час прямого сканування, з люмінофором у приповерхневому шарі: при зменшенні швидкості зміни потенціалу на зворотному ході час контакту радикалів з перовскітом збільшується, що підвищує ймовірність збудження. По-друге, десорбцією іонів $S_2O_8^{2-}$, накопичених у пористій структурі плівки, з подальшою їх електрохімічною активацією при потенціалах, що залишаються достатньо від'ємними для відновлення.

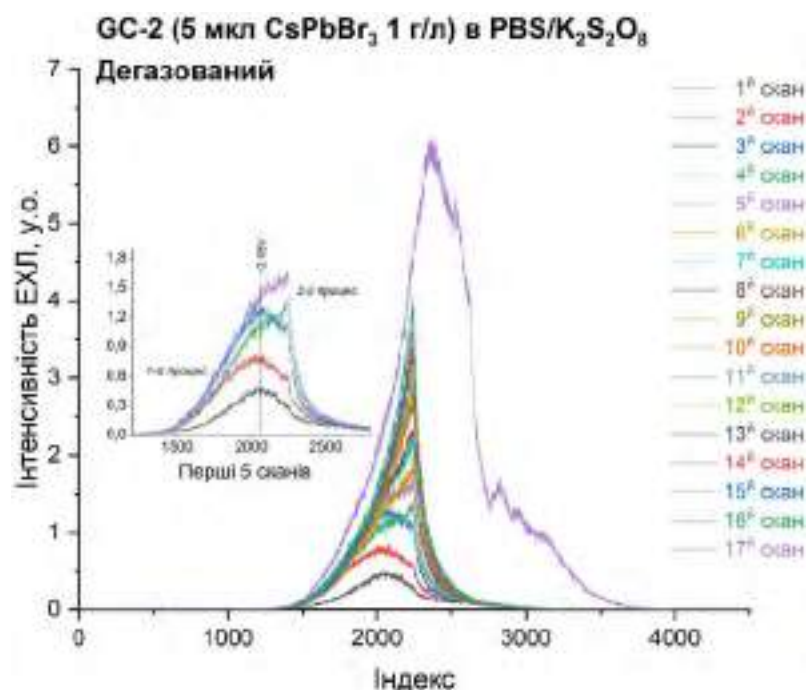


Рисунок 4.27. Розгорнуті графіки ЕХЛ для скловуглецевого електроду з плівкою $CsPbBr_3$, отримані швидким висиханням, у розчині 0,1 моль/л $K_2S_2O_8$ у ФБ, дегазований. На вкладеному графіку вказано перші 4 сканування у відповідному масштабі, та штрихованою лінією поділено орієнтовну зміну першого та другого ЕХЛ процесів при потенціалі 2,15 В.

Аналіз форми ЕХЛ-кривої виявляє динамічні зміни з кожним наступним циклом. На початкових сканах інтенсивність поступово зростає, потім спостерігається зниження. Потенціал точки перегину ($\sim 2,15$ В) залишається незмінним, тоді як загальний сигнал до цієї точки зростає, зберігаючи форму. На подальших сканах сигнал після точки перегину починає збільшуватися, і цей екстремум поступово зникає. Таким чином, на графіках ЕХЛ розрізняються два

процеси з різною динамікою. Перший процес (до $\sim -2,15$ В) має стабільний профіль і, ймовірно, пов'язаний з відновленням розчиненого кисню на оголених ділянках електрода. Другий процес (після $\sim -2,15$ В) значно змінюється від сканування до сканування, що може бути зумовлено накопиченням проміжних продуктів відновлення $S_2O_8^{2-}$ або структурними змінами в плівці.

Наявність фоновий ЕХЛ ставить під питання ефективність використання плівки: якщо фоновий сигнал присутній, яка саме роль плівки – лише сенсibilізатор фоновий реакції чи активний учасник ЕХЛ? Порівняння сигналів показує, що з плівкою рівень ЕХЛ-сигналу зростає у 2–3 рази (у дегазованому розчині), що підтверджує активну участь перовськіту як люмінофору. Присутність розчиненого кисню додатково підсилює ЕХЛ-сигнал як на чистому електроді (зростання $\sim 67\%$), так і на плівках (до 3 разів). Цей ефект узгоджується з механізмом в [233]: при електролізі пероксидисульфату генеруються кисневі радикали ($O_2^{\bullet-}$, $HO_2^{\bullet}$), які є додатковими учасниками ЕХЛ-реакцій, підсилюючи загальну інтенсивність.

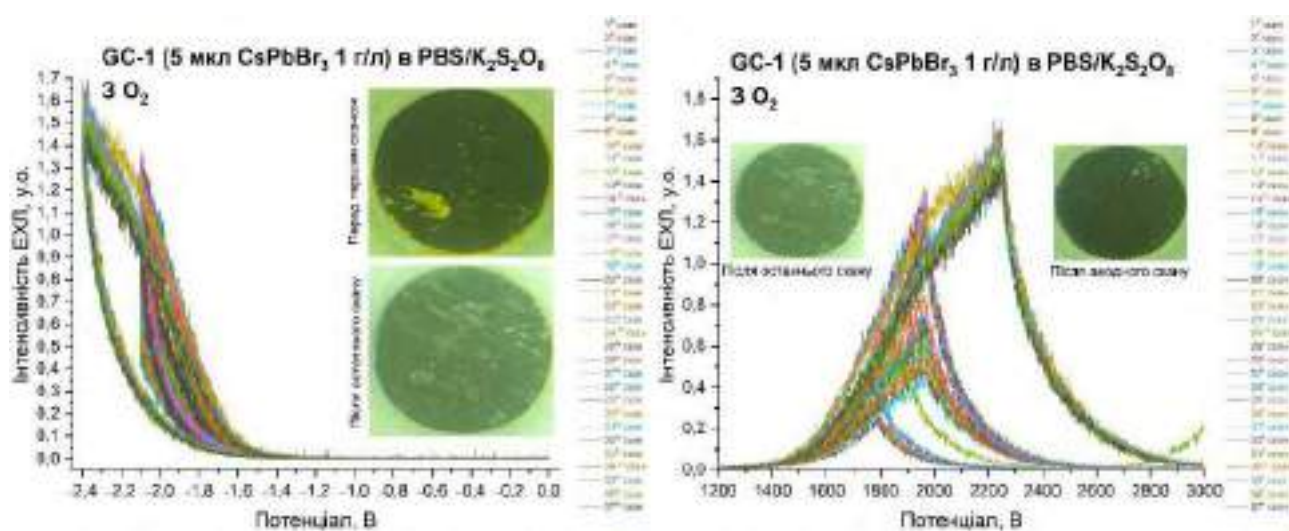


Рисунок 4.28. Графіки ЕХЛ 37 сканувань для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr₃, отримані швидким висиханням, у розчині 0,1 моль/л K₂S₂O₈ у ФБ. Графік справа є розгорнутою версією лівого. На фотографіях вказана фотомікроскопія плівки цього електроду по початку сканувань та після останнього, після цього електрод сканувався в анодній області з майже повною деструкцією плівки.

Спостерігаються також відмінності у формі ЕХЛ-хвиль: на чистих електродах хвилі є вужчими з максимумом, зміщеним до найбільш від'ємних потенціалів, тоді як на плівках ЕХЛ починає зростати раніше, а максимум формується при менш від'ємних потенціалах. Плівки перовскітів витримували щонайменше 37 сканувань. Максимум інтенсивності досягався приблизно за 15 сканувань, після чого рівень ЕХЛ-сигналу залишався практично незмінним (від 15-го до 37-го сканування). При зміні максимального потенціалу сканування від -2,4 до -2,0 В і назад рівень ЕХЛ-сигналу відповідав попереднім значенням для кожного діапазону, що свідчить про відсутність незворотних змін. При автоматичному п'ятикратному циклічному скануванні рівень сигналу також залишався стабільним. Стабільність ЕХЛ неможливо пояснити виключно фоновим сигналом, оскільки на чистих електродах такої інтенсивності досягти не вдається. Деградації плівки під дією водного середовища вдається уникнути, оскільки сигнал залишається високим, а перовскіти в розчиненому стані не є ефективними люмінофорами.

Під час електролізу плівка зазнає морфологічних змін: візуально вона стає більш пористою внаслідок газоутворення, що підтверджується фотомікроскопією. У плівці утворюються порожнини, в яких може накопичуватися розчин сореагенту, формуючи пористу структуру з більшою ефективною площею взаємодії. Збільшення пористості оголяє ділянки електродної поверхні, що забезпечує генерацію радикалів $\text{SO}_4^{\cdot-}$ через оголені ділянки (модель LEFIRC). Радикали дифундують до перовскітних кристалів на стінках порожнин, збуджуючи люмінесценцію. Динамічна рівновага між утворенням нових пор та деградацією плівки пояснює стабільне плато ЕХЛ-сигналу після 15-го сканування. порожнини пояснення через LEFIRC, узгоджене з моделями з 4.2.2.

У проведених дослідженнях встановлено, що плівки перовскітів, сформовані повільним методом, значно змінюють електрохімічну поведінку електродів: з чотирьох електрохімічних хвиль, характерних для чистої поверхні, на плівках проявляються лише дві, а рівень ЕХЛ-сигналу є нижчим через блокування активної поверхні великими зернами та неоднорідність плівки.

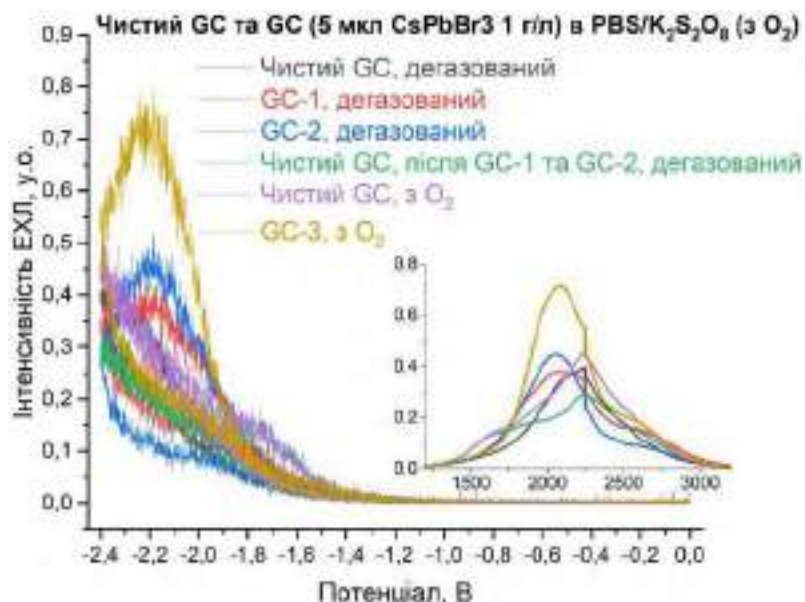


Рисунок 4.29. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів без плівки та з плівкою CsPbBr₃, отримані швидким висиханням, у розчині 0,1 моль/л K₂S₂O₈ у ФБ. На вкладеному графіку згладжені розгорнуті ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок).

Після чистого електроду сканувались електроди №1 та №2, потім знову фіксувалось ЕХЛ на чистому електроді, додавався кисень в розчин, сканувався чистий електрод втретє та електрод з плівкою №3, що має найбільшу інтенсивність.

Великі кристалічні зерна (за моделлю Ла Мера: повільне випаровування → менше зародків → більші кристали) перешкоджають доступу іонів S₂O₈²⁻ до електродної поверхні, знижуючи ефективність генерації радикалів SO₄^{•-} (модель LEFIRC). Для сталевих електродів характерна подібна форма вольтамперограм, проте з вищими струмами та зміщенням хвиль у бік менш від'ємних потенціалів; однією з проблем є інтенсивне утворення бульбашок, що знижує стабільність сигналу. Низький рівень ЕХЛ на сталі зумовлений безвипромінювальним переносом енергії від збудженого перовськіту до металевої підкладки (модель CPS/NSET, 1/d⁴, див. розділ 3). Для іонних перовскітів CsPbBr₃ цей механізм є аналогічним до молекулярних люмінофорів: динамічна іонна поверхня кристалу не змінює фундаментальний характер дипольної взаємодії зі електронним континуумом металу.

Порівняння різних складів показало, що введення хлору у кристалічну ґратку (CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2) підвищує рівень ЕХЛ, причому зі збільшенням вмісту хлору сигнал посилюється. Заміщення Br^- на менший іон Cl^- призводить до збільшення ширини забороненої зони (гіпсохромне зміщення), що може змінювати ефективність енергетичного обміну з радикалами. Конкретний механізм підвищення ЕХЛ потребує подальшого дослідження. Вплив доданого перекису водню виявився незначним: спостерігається лише невелике зміщення хвиль і слабке зростання ЕХЛ, що свідчить про відсутність суттєвої додаткової ролі H_2O_2 у цій системі. Детальніші результати описані в Додатку В.5.

На електродах з плівками, отриманими повільним методом, відбувається зміна співвідношення першого та другого ЕХЛ-процесів. Якщо для плівок термічного методу точка переходу між цими процесами знаходиться близько -2,15 В (Рис. 4.27), то для плівок повільного висихання вона зміщена до $\sim -2,30$ В. На одному з досліджуваних електродів (GC-1) спостерігається пасивація першого процесу: його рівень залишається практично незмінним від сканування до сканування, тоді як на другому електроді (GC-2) інтенсивність першого процесу зростає з кожним циклом.

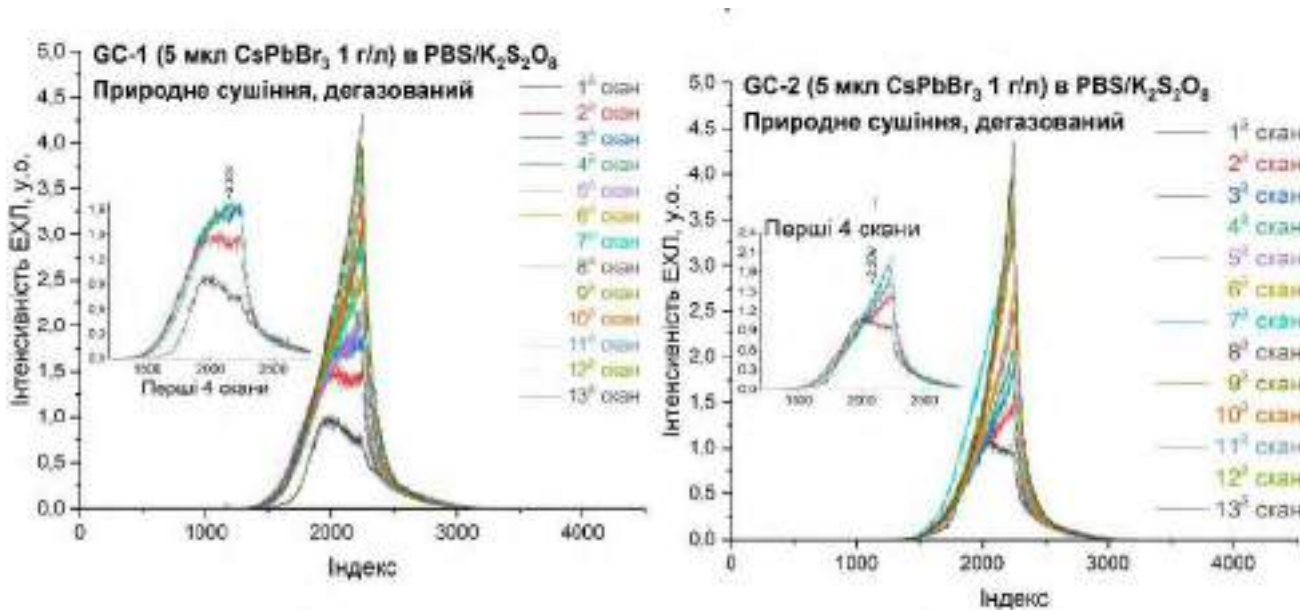


Рисунок 4.30. Розгорнуті графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані довгим висиханням, у розчині 0,1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ФБ,

дегазований. На вкладених графіках показані перші 4 сканування в більш детальному вигляді.

Пасивація першого процесу може бути пов'язана з більш щільним покриттям електрода великими зернами, що обмежує доступ розчиненого кисню до поверхні. Оскільки перший процес ймовірно зумовлений хемisorбцією кисню на електроді та його участю в генерації радикалів [233], щільніша плівка зменшує площу контакту O_2 з оголеним електродом, і цей процес стає менш вираженим.

Важливі відмінності виявлено при порівнянні електрода з механічним структуруванням та без нього. Згідно з вольтамперограмами, суттєвих змін у формі кривих не спостерігається, проте другий електрохімічний процес стає дещо розмитим у випадку структурування. Після п'яти циклів електролізу для немодифікованого електрода криві швидко зрівнюються: кожна наступна крива майже повністю збігається з попередньою.

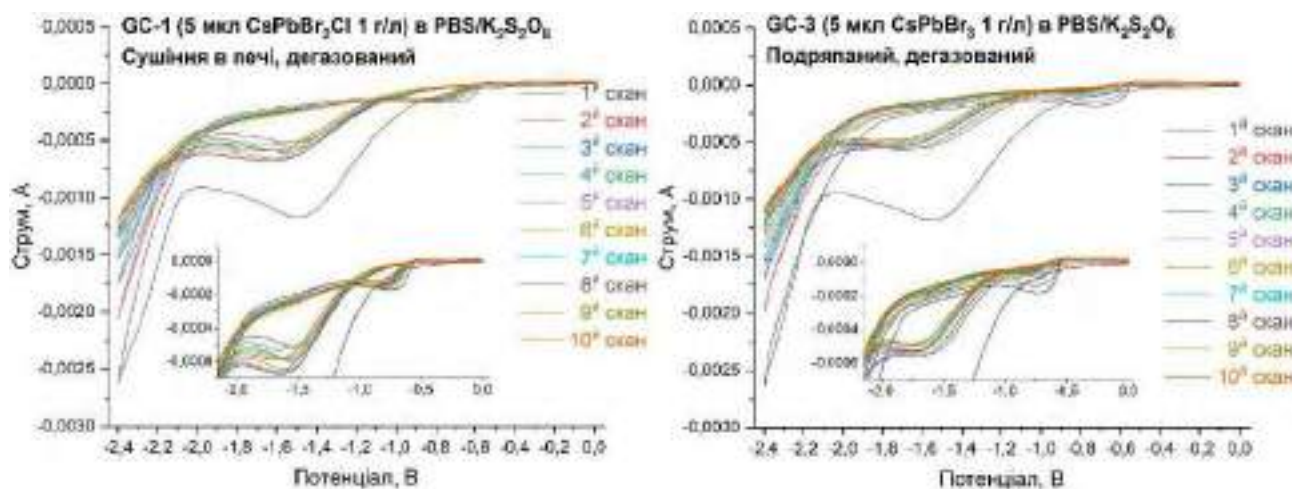


Рисунок 4.31. Графіки ЦВАМ для скловуглецевого електрода з плівкою $CsPbBr_3$ без механічного структурування (зліва) та з (справа) у розчині 0,1 моль/л $K_2S_2O_8$ у ФБ, дегазований. На вкладених графіках показані останні сканування в більш детальному вигляді.

У випадку механічного структурування кожна наступна хвиля характеризується дещо меншими значеннями струму. На електроді зі структуруванням основні електрохімічні процеси відбуваються переважно на

оголених ділянках, що знижує деградаційний вплив електролізу на залишки плівки. Поступове зменшення струмів пов'язане з поступовим розчиненням та деградацією залишків плівки, що змінює загальну геометрію поверхні. Перший ЕХЛ-процес на структуруванні є більш вираженим, оскільки оголена поверхня забезпечує прямий контакт з розчином киснем. Додаткові дослідження вказані в Додатку В.5.

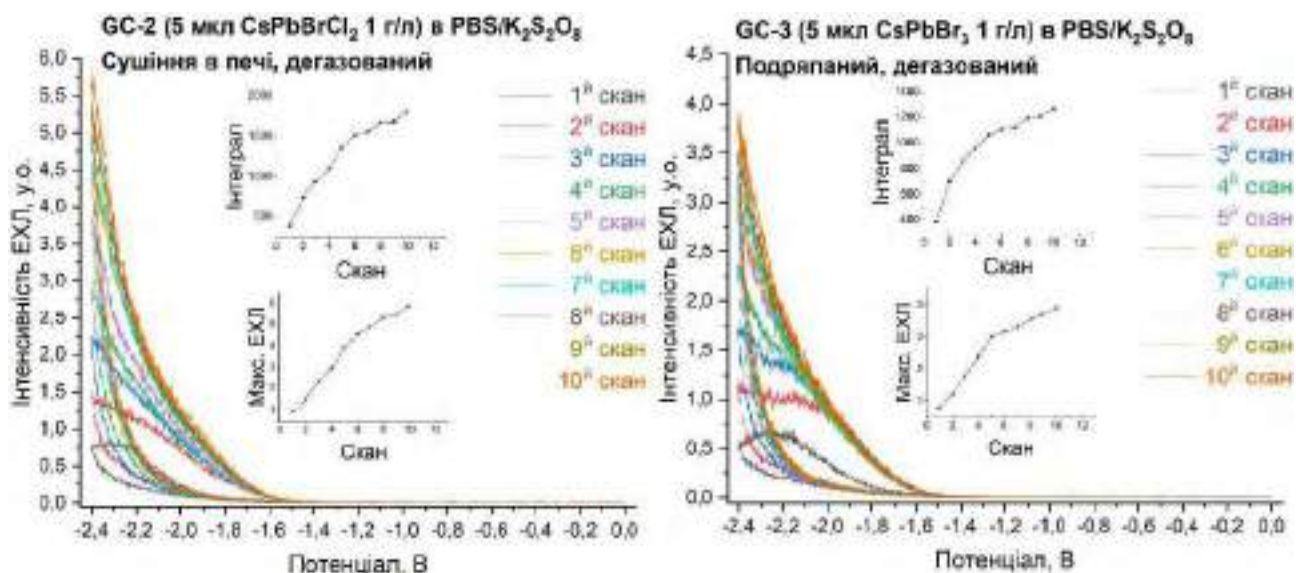


Рисунок 4.32. Графіки ЕХЛ для скловуглецевого електроду з плівкою CsPbBr₃ без механічного структурування (зліва) та з (справа) у розчині 0,1 моль/л K₂S₂O₈ у ФБ, дегазований. На вкладених графіках вказано залежності інтегралу під кривою ЕХЛ та максимальні значення ЕХЛ від номеру сканування.

Для оцінки впливу водного середовища на стан плівки було досліджено три електроди за різних умов: GC-1 сканувався у розчині із сореагентом (вплив радикалів та продуктів відновлення); GC-2 – у ФБ без сореагенту (10 сканувань, вплив електролізу води); GC-3 – лише занурений у ФБ на 15 хв (вплив гідролізу). Для GC-1 та GC-3 інтегральна ЕХЛ-інтенсивність демонструє подібну тенденцію: сигнал зростає, але швидкість зростання знижується вже після 3-го сканування для GC-3 та після 8–10-го для GC-1. Це свідчить про часткову деградацію плівки під дією водного середовища. Після годинної перерви (між 10-м та 11-м скануванням) на графіку максимальних значень ЕХЛ криві GC-1 та GC-3 практично збігаються, що свідчить про подібний ефект висушування незалежно від попереднього впливу.

Електрод GC-2 (10 сканувань у ФБ) демонструє нижчу інтенсивність, що вказує на деградаційний вплив електролізу навіть без сореагенту. Цей ефект узгоджується з гіпотезою про хемісорбцію кисню на поверхні електрода під час електролізу пероксидисульфату [233]. Ймовірно, первинне підвищення сигналу пов'язане з генерацією та хемісорбцією кисневих радикалів на поверхні, а подальше зростання – зі структурними змінами: електроліз сприяє утворенню пор, що покращує проникність плівки для сореагенту.

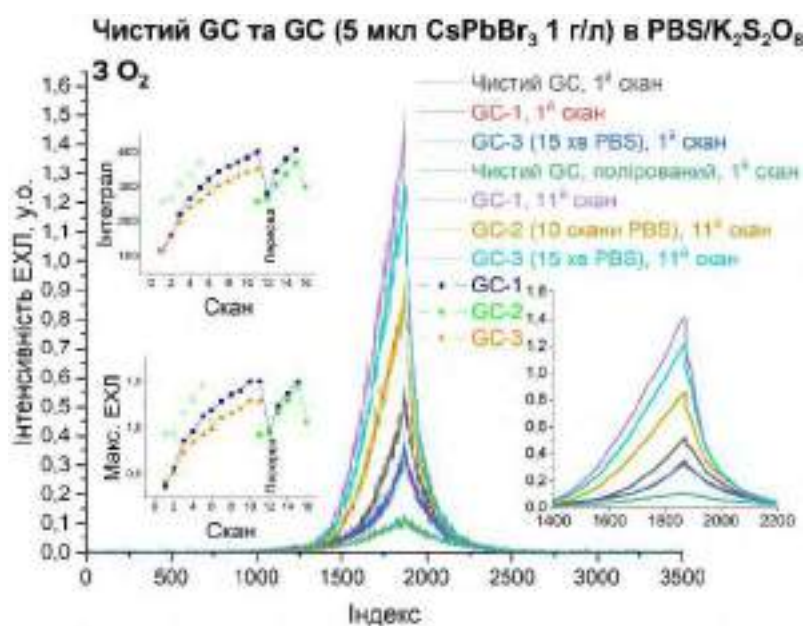


Рисунок 4.33. Графік ЕХЛ для контрольного скловуглецевого чистого електрода та з плівкою CsPbBr₃: електрода №1 (перше сканування), електрода №2 (мав 10 сканувань в розчині ФБ), електрода №3 (15 хвилин знаходився занурений в розчин ФБ) у розчині 0,1 моль/л K₂S₂O₈ у ФБ. Для електродів вказано 1-е сканування в цьому розчині та 11-е. На вкладених графіках вказані залежності інтегралу кривих ЕХЛ та максимального значення ЕХЛ від сканувань, а також згладжені криві (фільтр FFT по 50 точках).

Інтенсивність ЕХЛ на чистих електродах також змінюється після електролізу: після полірування рівень фонового сигналу знижується, що вказує на модифікацію поверхні навіть інертного скловуглецю. Ці спостереження дозволяють припустити, що перовськітна плівка також зазнає хімічних змін,

зокрема через включення кисню – шляхом заміщення галогену, утворення вакансій в аніонній підґратці або гідролізу Pb^{2+} . Детальніше в Додатку В.6.

4.2.4. Дослідження спектральних властивостей ЕХЛ сигналу перовськітів із катодним сореагентом.

Наступним етапом стало дослідження природи ЕХЛ-сигналу. Попередні результати (підрозділ 4.2.3) свідчать про те, що перовськітні плівки можуть виступати як люмінофори, проте залишається відкритим питання: чи перовськіт додає власне випромінювання до ЕХЛ, чи лише сенсibiliзує фоновий процес? Точне співвідношення між цільовою та фоновою ЕХЛ важко визначити через обмеження ФЕП, який реєструє загальний фотонний потік без спектрального розрізнення. Дослідження спектрів ЕХЛ ускладнюється через низьку інтенсивність та обмеження геометрії електрохімічної комірки. Технічні проблеми включають оптичні втрати, поглинання розчинниками та матеріалами електродів, а також відсутність стандартизованої апаратури для синхронізації з електрохімічним збудженням. Проте спектральний склад можна оцінити за допомогою кольорових фільтрів-монохроматорів, які пропускають визначену частину спектра і дозволяють оцінити інтенсивність випромінювання у заданому спектральному діапазоні.

Частково методика описана в роботі [235]. Для спектральної селекції ЕХЛ-сигналу використовували набір світлофільтрів: довгохвильові ЖС16 ($\lambda > 450$ нм), ОС11 (>515 нм), ОС14 (>550 нм), КС11 (>595 нм), КС15 (>630 нм) і КС18 (>660 нм), а також смугові фільтри ЗС1, ЗС11, СЗС21, СЗС8, СС8. Фільтр ЖС16 пропускає світло з довжиною хвилі понад 450 нм, ОС11 – понад 515 нм. Відповідно, сигнал ЕХЛ, зареєстрований через ЖС16 (далі – $ЕХЛ_{450^+}$), включає все випромінювання >450 нм, тоді як сигнал через ОС11 ($ЕХЛ_{515^+}$) охоплює тільки >515 нм. Різниця між $ЕХЛ_{450^+}$ та $ЕХЛ_{515^+}$ апроксимує спектральний внесок у діапазоні 450–515 нм. Таким чином, шляхом послідовного віднімання сигналів, отриманих через фільтри з різними границями пропускання, можна спектрально розділити

внески різних джерел ЕХЛ у заданих діапазонах. Оскільки ЕХЛ є виміром світлового потоку в кожній точці потенціалу, спектральний аналіз дозволяє виокремлювати різні процеси та механізми, а також диференціювати ЕХЛ від різних джерел за зміною форми кривих. Розраховані спектри пропускання при накладанні двох фільтрів наведені в Додатку В.7.

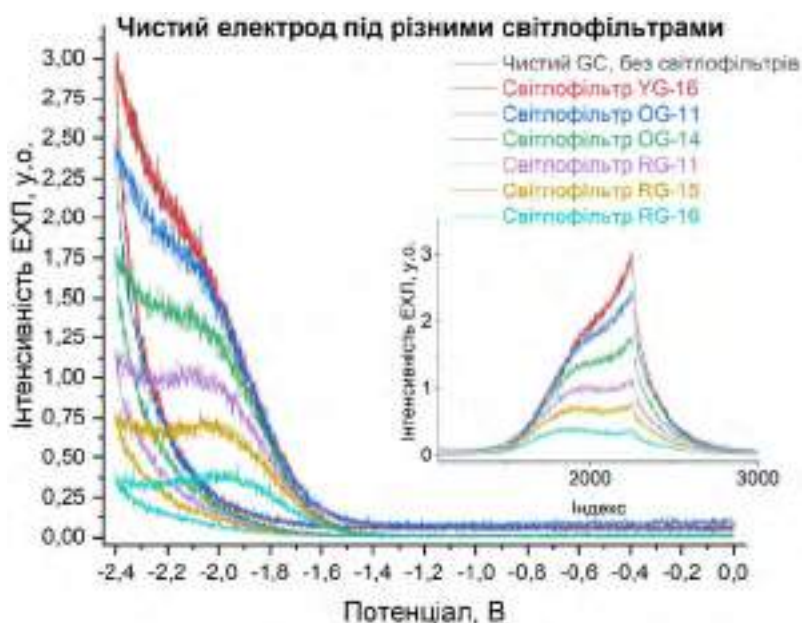


Рисунок 4.34. Графіки ЕХЛ при використанні різних кольорових стекел для чистого електроду без плівки. На вкладеному графіку вказана розгорнута ЕХЛ хвиля.

Для отримання спектрів спочатку забезпечено стабільний рівень ЕХЛ-сигналу, що залишався незмінним між скануваннями. Після вимірювання з кожним фільтром виконувалося контрольне сканування без фільтра для оцінки можливих змін у процесі, що дозволило врахувати деградацію чи покращення. Для чистого електроду стабільний ЕХЛ-сигнал спостерігався в діапазоні 45–58 сканувань, для електроду з плівкою – в межах 25–37 сканувань. Розчин для експериментів містив розчинений кисень.

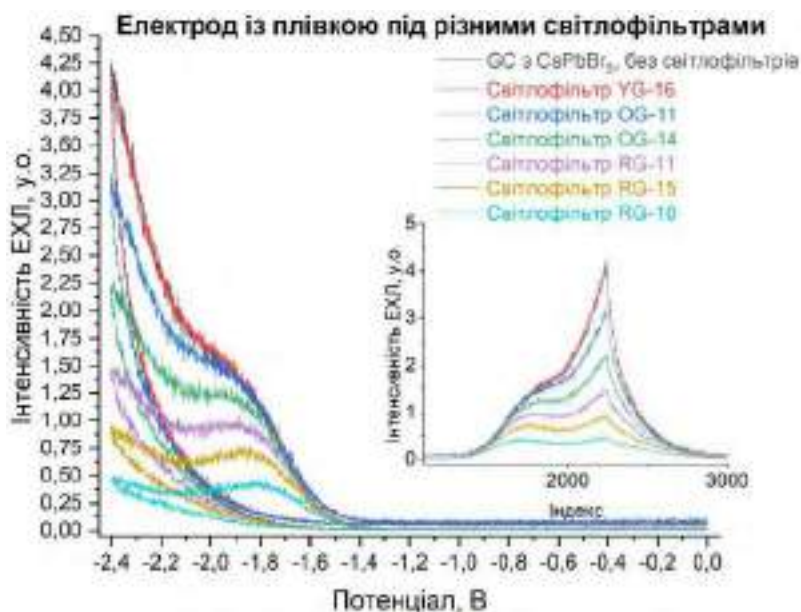


Рисунок 4.35. Графіки ЕХЛ при використанні різних кольорових стекл для електроду з плівкою CsPbBr_3 . На вкладеному графіку вказана розгорнута ЕХЛ хвиля.

На графіках представлені результати ЕХЛ для різних світлофільтрів, а на вкладених графіках – розгорнуті хвилі для кожного циклу. Кожен фільтр обмежує реєстрацію фотонами з довжиною хвилі, вищою за його поріг пропускання. Збіг контрольного сигналу з ЕХЛ_{450^+} свідчить про відсутність фотонів з $\lambda < 450$ нм у складі ЕХЛ – як для фонової, так і для плівкової ЕХЛ. На вкладених графіках чітко розрізняються два процеси, що спричиняють випромінювання. Другий процес характеризується більшою часткою короткохвильових фотонів, оскільки його інтенсивність значно зменшується з підвищенням порогу пропускання фільтра. Порівняння фонової ЕХЛ та ЕХЛ на плівці показує, що два процеси на плівковому електроді є більш розділеними: між першою та другою хвилями спостерігається виражений мінімум, тоді як на чистому електроді вони більше накладаються, а на пізніших скануваннях зливаються в монотонну криву. Основний внесок першого процесу припадає на фотони з довгими довжинами хвиль.

На графіках зображена диференціальна ЕХЛ, отримана шляхом віднімання ЕХЛ-сигналу через фільтр із вищим порогом пропускання від сигналу через фільтр із нижчим порогом. Така різниця відображає інтенсивність випромінювання у

відповідному спектральному діапазоні між порогами двох фільтрів: нульова різниця свідчить про відсутність випромінювання в цьому діапазоні, вища різниця – про значний внесок цієї спектральної області в загальний світловий потік. Аналіз показує, що максимальна диференціальна інтенсивність припадає на зону другого електрохімічного процесу, що свідчить про домінування емісії фотонів із коротшою довжиною хвилі (вища енергія). У свою чергу, при менш від’ємних потенціалах, де відбувається перший процес, спостерігається переважне випромінювання довших хвиль (нижча енергія).

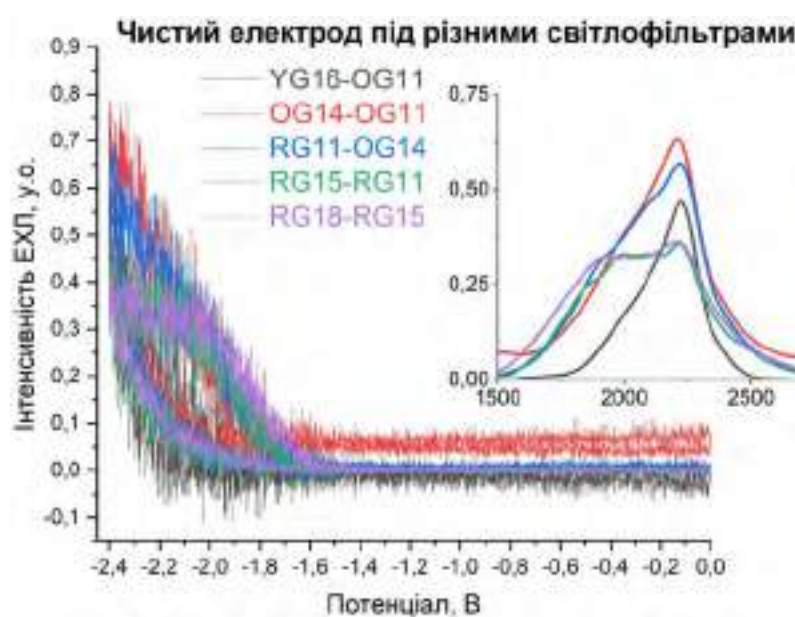


Рисунок 4.36. Диференціальна ЕХЛ на чистому електроді без плівки. На вкладеному графіку вказана розгорнута ЕХЛ хвиля зі згладжуванням методом FFT по 100 точках.

Для плівкової ЕХЛ диференціальна інтенсивність, пов'язана з другим процесом, є значно виразнішою, ніж для першого, причому після 595 нм рівень випромінювання першого процесу стабілізується. Наявність плівки перовського зменшує внесок першого процесу, ймовірно пов'язаного з хемісорбованим киснем на поверхні електрода. ЕХЛ складається з двох основних процесів з різною спектральною характеристикою: перший процес (~до -2,15 В), переважно пов'язаний із кисневими радикалами, та другий (~після -2,15 В), зумовлений

відновленням пероксидисульфату. Якщо хемісорбція O_2 відбувається навіть на інертних платинових електродах [233], то на скловуглецевому електроді цей процес також є ймовірним. Не можна виключити, що плівка перовськіту може зазнавати хімічної модифікації через включення кисню в її структуру в умовах електролізу, зокрема через утворення вакансій в аніонній підгратці, що може впливати на її електронні властивості.

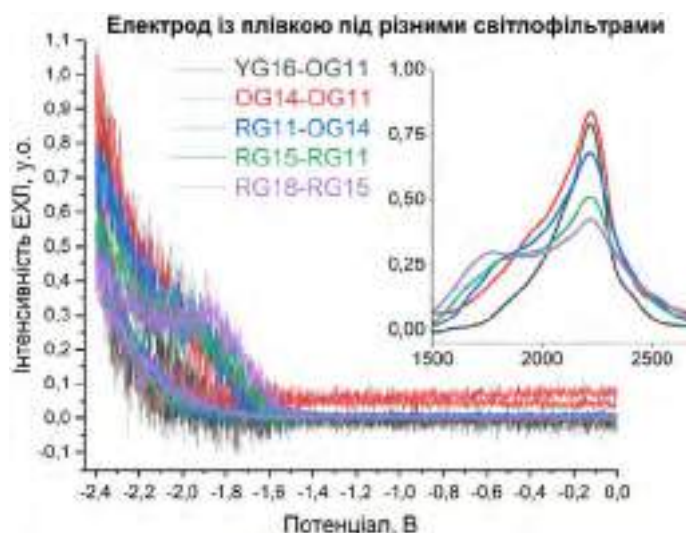


Рисунок 4.37. Диференціальна ЕХЛ на електроді з плівкою $CsPbBr_3$. На вкладеному графіку вказана розгорнута ЕХЛ хвиля зі згладжуванням методом FFT по 100 точках.

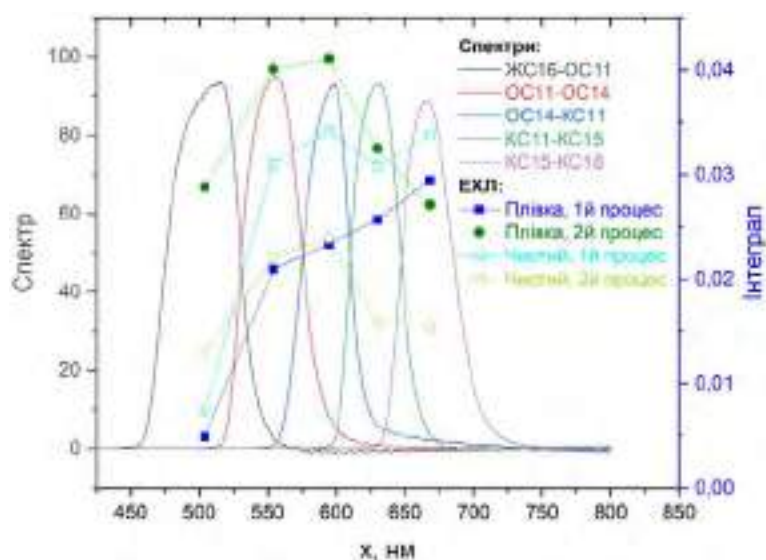


Рисунок 4.38. Спектральний аналіз першого та другого процесів ЕХЛ на електроді з плівкою $CsPbBr_3$ та без плівки.

Отримані ЕХЛ-хвилі для різних фільтрів були поділені на дві окремі хвилі, що відповідають першому та другому процесам. Після інтеграції кожної хвилі різниця інтегралів двох сусідніх фільтрів була нормована на інтеграл спектра пропускання відповідної пари фільтрів для коригування різної ширини їхніх смуг пропускання. Отримані графіки відображають спектр ЕХЛ системи. При накладанні спектрів для чистого електрода та електрода з плівкою спостерігається, що два процеси проявляються по-різному. Другий процес кількісно переважає на плівковому електроді, з найбільшою інтенсивністю в межах 500–600 нм. Для чистого електрода цей процес є менш вираженим, і переважає перший. Зокрема, серед усіх спектральних діапазонів при ~500 нм другий процес на плівці демонструє найбільший відносний внесок, тоді як для першого процесу в цій області спостерігається мінімум. Для чистого електрода ситуація є зворотною. На чистому електроді обидва процеси мають подібну інтенсивність у короткохвильовій області, а їхні спектри перетинаються в межах 550–625 нм.

Згідно з фізико-хімічною природою процесу, перший процес існує незалежно від другого, але другий процес не відокремлений від першого, оскільки він починається при більш від'ємних потенціалах, коли перший процес все ще триває. Тому до початку другого процесу можна спостерігати майже чистий спектр першого, а після початку другого – сумарний сигнал, що збільшує ЕХЛ. За даними графіків плівка перовськіту блокує перший процес, ймовірно пов'язаний із хемісорбованим киснем на поверхні електрода: плівка екранує електродну поверхню, зменшуючи площу контакту кисню з електродом. Внесок перовськіту чітко простежується для другого процесу, оскільки спостерігається суттєве підвищення інтенсивності в діапазоні ~500–550 нм для плівкового електрода, що відповідає області емісії CsPbBr_3 . Більш детальні графіки наведено в Додатку В.7.

При використанні смугових фільтрів спостерігаються подібні закономірності. Фільтр СС8, який виокремлює смугу від 325 до 500 нм, демонструє майже однаковий рівень ЕХЛ як для електродів з плівкою, так і без неї. Це свідчить про відсутність суттєвого додаткового внеску плівки в ЕХЛ у цій спектральній області, а незначний сигнал можна віднести до фонового процесу. Смугові фільтри

в діапазоні 450–650 нм для обох електродів показують відмінності в інтегральному значенні ЕХЛ. При 530 нм плівка вносить дещо більший вклад у світловий потік, а для широкосмугового фільтра 325–625 нм різниця є ще більш значною. Це вказує на те, що в діапазоні ~470–530 нм електрод з перовськітом генерує значно більше світла, ніж електрод без плівки, що узгоджується з емісійним спектром CsPbBr_3 ($\lambda_{\text{ем}} \approx 515$ нм).

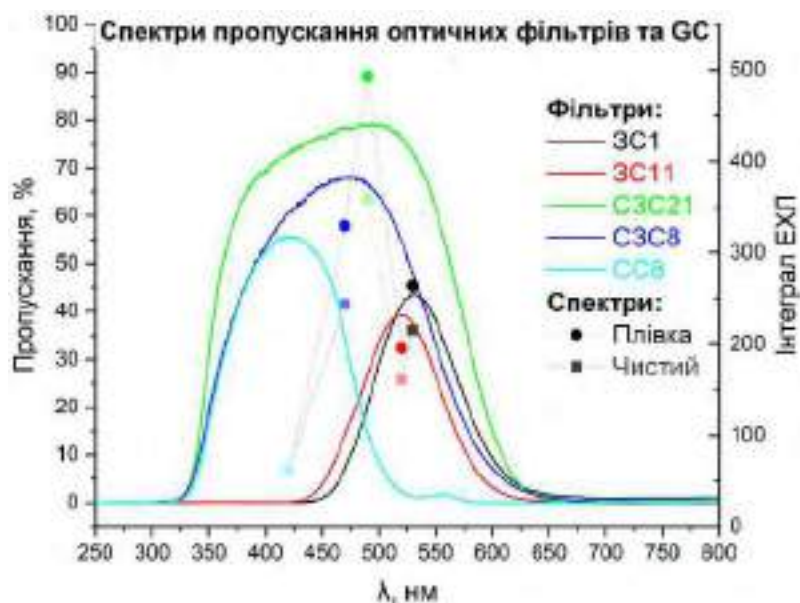


Рисунок 4.39. Спектр ЕХЛ для контрольного електроду (квадратні позначки) та з плівкою CsPbBr_3 (кругові позначки) на фоні смуг пропускання відповідних смугових фільтрів. Кольори символів відповідають кольору відповідного спектру пропускання фільтрів.

Загалом, перший процес пов'язаний із хемisorбцією кисню на поверхні електрода. Наявність плівки зменшує інтенсивність цього процесу і посилює другий процес, асоційований з радикалами пероксидисульфату. У другому процесі до фонового світіння додається власна люмінесценція перовськіту. Збільшення вмісту хлору в складі перовськіту, що підвищувало рівень ЕХЛ-сигналу (підрозділ 4.2.3), може бути пов'язане зі зміщенням емісійного спектру $\text{CsPb}(\text{Br}, \text{Cl})_3$ ближче до спектрального максимуму фонового світіння. Отже, перовськітна плівка не лише додає власне випромінювання, а й може сприяти підсиленню спектрального

компонента фонового процесу, що збігається з її емісійним профілем, через механізм перенесення енергії від збуджених продуктів ЕХЛ-реакцій до кристалів перовськіту.

Висновки до Розділу 4

1. Сформовано умови дослідження ЕХЛ властивостей перовскітних плівок, що забезпечило відтворюваність результатів і можливість порівняльного аналізу систем з різними сореагентами.

2. Встановлено, що використання анодних сореагентів у системах із CsPbBr_3 призводить до генерації ЕХЛ сигналів, інтенсивність яких залежить від природи сореагента та морфології плівки. Повільне висихання формує зернисту структуру з вищою фотолюмінесценцією та меншою ЕХЛ. Натомість швидке термічне висихання формує суцільний дрібнозернистий шар, який забезпечує зростання інтенсивності ЕХЛ до 10 разів та зниження потенціалу її ініціації на ~ 400 мВ порівняно із плівками повільного висихання.

3. Показано, що попереднє нанесення підшару з продуктів окиснення ТФБН дозволяє стабілізувати сигнал і підвищує його інтенсивність, що свідчить про суттєвий вплив підшару й матеріалу електрода на форму та потенціали ЕХЛ-процесу.

4. Досліджено механічне структурування плівок, яка створює мікроканали, що покращують доступність електрода й сприяють генерації радикалів. Це дозволяє підвищити інтенсивність ЕХЛ у 5–7 разів та забезпечує багаторазовість сигналу (його генерацію під час кількох послідовних сканувань). Виявлено, що для ТПА структурування є найефективнішою стратегією підсилення сигналу, тоді як для ТФБН більш результативним є підшар з продуктів окиснення.

5. Виявлено, що використання катодних сореагентів (пероксидисульфату) забезпечує інший механізм збудження, причому CsPbBr_3 -плівки на скловуглеці зберігають стабільну активність щонайменше протягом 37 циклів. Газоутворення сприяє формуванню пористих мікроканалів, які підвищують

ефективність взаємодії з сореагентом. Водночас встановлено практичну відсутність ЕХЛ перовскітів на металевих (сталевих) електродах через безвипромінювальне гасіння збуджених станів металом (модель CPS, $\propto 1/d^4$). Також доведено позитивний вплив легування перовскіту хлором (CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2), що призводить до зростання інтенсивності ЕХЛ-сигналу порівняно з чистим CsPbBr_3 .

6. Досліджено спектральні характеристики системи в катодній області, що показало наявність двох окремих ЕХЛ-процесів: перший (фоновий, при менш від'ємних потенціалах) асоційований із хемісорбованим киснем і частково блокується плівкою перовскіту, тоді як другий характеризується вираженим випромінюванням у діапазоні 500–550 нм, що відповідає власній емісії CsPbBr_3 і підтверджує його пряму участь як люмінофора.

7. Узагальнено, що перовскітні плівки завдяки унікальним електронним та оптичним властивостям і здатності до взаємодії з різними класами сореагентів є перспективними матеріалами для створення нових ЕХЛ-сенсорних платформ.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі отримано нові науково обґрунтовані результати щодо електрохемілюмінесцентних властивостей плівкових і наноструктурованих систем, які мають важливе значення для розвитку сучасної аналітичної хімії та сенсорики. На основі проведених теоретичних і експериментальних досліджень сформульовано такі висновки:

1. Розроблено та охарактеризовано сенсори на основі плівок, отриманих методом Ленгмюра-Блоджетт. Досліджено їхні фізико-хімічні властивості, а саме змочуваність, фотолюмінесценцію, морфологію, електрохімічну активність. Виявлено зміни у змочуваності плівок, отриманих із стеариновою кислотою та ПММА в якості матричних речовин, що обумовлено специфічною адгезією полімерів до електродної поверхні. Встановлено, що полімерна матриця ПММА забезпечує ефективнішу іммобілізацію люмінофорів порівняно з мономером, а також продемонстровано сольватохромію ДФА в плівці ПММА. Підібрано оптимальний склад сенсора завдяки АСМ та ЦВАМ, а саме двошарові плівки Y-типу. Встановлено особливості системи «ДФА + ТФБН» через специфіку електролізу ТФБН, досліджено вплив кількості шарів плівки на ЕХЛ-сигнал, що підтвердило оптимальність двошарових плівок ЛБ.

2. Вперше встановлено специфічний вплив катіону Li^+ на ЕХЛ ДФА у водному середовищі без додавання класичних сореагентів, а також досліджено аналітичні властивості плівок ЛБ з ДФА із ТФБН в якості сореагенту. На основі цього визначені оптимальні умови створення плівок ЛБ із ПММА/ДФА для ЕХЛ-досліджень.

3. Експериментально показано вплив структурної модифікації поверхні електрода ЛППС на поведінку ЕХЛ-систем. Встановлено, що ЛППС забезпечує появу сигналу ЕХЛ для ДФА на сталевих електродах (де на гладкій сталі він відсутній), а на скловуглецевих електродах інтенсивність зростає в ~ 7 разів. Підтверджено значний вплив ЛППС на ЕХЛ люмінофора $\text{Ru}(\text{phen})$ на скловуглецевих електродах, що призвело до збільшення інтенсивності у понад 30

разів порівняно з немодифікованою поверхнею. Також підтверджено відсутність ЕХЛ-сигналу із цим люмінофором на сталевому електроді внаслідок безвипромінювального гасіння збуджених станів металевою поверхнею. Запропоновано стратегії очищення електродів на основі впливу різних розчинів та розчинників на їхню електрохімічну поведінку.

4. Досліджено ЕХЛ-властивості перовськітних плівок із використанням анодних і катодних сореагентів. Виявлено вплив умов формування плівок для анодних сореагентів: кращі результати продемонстрували плівки, отримані при термічному висиханні (60 °С, 10 хв), що дозволило підвищити інтенсивність ЕХЛ до 10 разів; також продемонстровано нестабільність плівок в анодній області потенціалів. Запропоновано стратегії підвищення ЕХЛ-сигналу перовськітних плівок: попереднє нанесення підшару з продуктів окиснення ТФБН дозволяє стабілізувати сигнал і підвищує його інтенсивність, а механічне структурування плівок створює мікроканали, що покращують доступність електрода й сприяють генерації радикалів, підвищуючи інтенсивність ЕХЛ у 5–7 разів та забезпечуючи багаторазовість сигналу. Виявлено, що для ТПА механічне структурування є ефективнішою стратегією підсилення сигналу, тоді як для ТФБН більш результативним є підшар з продуктів окиснення.

5. Експериментально досліджено особливості поведінки перовськітних плівок із катодними сореагентами. Встановлено, що пероксидисульфат має власну фонову ЕХЛ, на яку впливають плівки перовськітів. Продemonстровано стабільну та відтворювану ЕХЛ плівок із пероксидисульфатом щонайменше протягом 37 послідовних сканувань. Виявлено вплив розчинника, електролізу та радикалів, що призводять до структурних змін плівки, зокрема до утворення пористих зон, які покращують проникність для сореагенту та сприяють накопиченню реагентів.

6. Вперше встановлено два окремих ЕХЛ-процеси системи перовськіт/пероксидисульфат та оцінено їхні спектральні характеристики. Виявлено, що перший процес (при менш від'ємних потенціалах) асоційований з фоновим випромінюванням за участю хемisorбованого кисню, тоді як другий

характеризується вираженою емісією в області 500–550 нм, що відповідає власній електрохемілюмінесценції перовськітних плівок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] G. Giagu *et al.*, ‘From theory to practice: understanding the challenges in the implementation of electrogenerated chemiluminescence for analytical applications’, *Microchim. Acta*, vol. 191, no. 6, p. 359, Jun. 2024, doi: 10.1007/s00604-024-06413-1.
- [2] L. Bouffier and N. Sojic, ‘Chapter 1. Introduction and Overview of Electrogenerated Chemiluminescence’, in *Detection Science*, N. Sojic, Ed., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2019, pp. 1–28. doi: 10.1039/9781788015776-00001.
- [3] Y. Zhao *et al.*, ‘All-Optical Electrochemiluminescence’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 145, no. 31, pp. 17420–17426, Aug. 2023, doi: 10.1021/jacs.3c05856.
- [4] A. J. Bard, J. D. Debad, J. K. Leland, G. B. Sigal, J. L. Wilbur, and J. N. Wohlstadter, ‘Chemiluminescence, Electrogenerated’, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1st edn, R. A. Meyers, Ed., Wiley, 2000. doi: 10.1002/9780470027318.a5302.
- [5] F. Kanoufi and N. Sojic, ‘A microscopy technique that images single reaction events in total darkness’, *Nature*, vol. 596, no. 7871, pp. 194–195, Aug. 2021, doi: 10.1038/d41586-021-02098-1.
- [6] W. Miao, ‘Electrogenerated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications’, *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 7, pp. 2506–2553, Jul. 2008, doi: 10.1021/cr068083a.
- [7] A. J. Bard, Ed., *Electrogenerated Chemiluminescence*, 0 edn. CRC Press, 2004. doi: 10.1201/9780203027011.
- [8] G. Valenti, A. Fiorani, E. Villani, A. Zanut, and F. Paolucci, ‘Chapter 6. The Essential Role of Electrode Materials in ECL Applications’, in *Detection Science*, N. Sojic, Ed., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2019, pp. 159–175. doi: 10.1039/9781788015776-00159.
- [9] N. Sojic, S. Arbault, L. Bouffier, and A. Kuhn, ‘Applications of Electrogenerated Chemiluminescence in Analytical Chemistry’, in *Luminescence in Electrochemistry*, F. Miomandre and P. Audebert, Eds, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 257–291. doi: 10.1007/978-3-319-49137-0_8.
- [10] A. Fiorani, G. Valenti, M. Iurlo, M. Marcaccio, and F. Paolucci, ‘Electrogenerated chemiluminescence: A molecular electrochemistry point of view’, *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 8, pp. 31–38, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.coelec.2017.12.005.
- [11] J. Descamps, Y. Zhao, B. Goudeau, D. Manojlovic, G. Loget, and N. Sojic, ‘Infrared photoinduced electrochemiluminescence microscopy of single cells’, *Chem. Sci.*, vol. 15, no. 6, pp. 2055–2061, 2024, doi: 10.1039/D3SC05983A.
- [12] Y. Ai, X. Gao, X. Xu, X. Ren, B. Cai, and G. Zou, ‘Endogenous Free-Electron-Involved Coreactant-Free Electrochemiluminescence from Nanoclusters and Its Immunoassay Application’, *Anal. Chem.*, vol. 97, no. 8, pp. 4565–4573, Mar. 2025, doi: 10.1021/acs.analchem.4c06406.

- [13] G. Moreno-Alcántar, A. Aliprandi, and L. De Cola, 'Aggregation-Induced Emission in Electrochemiluminescence: Advances and Perspectives', *Top. Curr. Chem.*, vol. 379, no. 4, p. 31, Aug. 2021, doi: 10.1007/s41061-021-00343-9.
- [14] L. R. Arias-Aranda *et al.*, 'Annihilation Electrochemiluminescence Triggered by Bipolar Electrochemistry', *ChemElectroChem*, vol. 11, no. 22, p. e202400522, Nov. 2024, doi: 10.1002/celec.202400522.
- [15] J. T. Maloy and A. J. Bard, 'Electrogenerated chemiluminescence. VI. Efficiency and mechanisms of 9,10-diphenylanthracene, rubrene, and pyrene systems at a rotating-ring-disk electrode', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 23, pp. 5968–5981, Nov. 1971, doi: 10.1021/ja00752a004.
- [16] S. M. Park and A. J. Bard, 'Electrogenerated chemiluminescence. XXII. Generation of exciplexes in the radical ion reaction', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, no. 11, pp. 2978–2985, May 1975, doi: 10.1021/ja00844a011.
- [17] W. Miao, *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, 2007. doi: 10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9.
- [18] L. Benoit and J. Choi, 'Electrogenerated Chemiluminescence of Semiconductor Nanoparticles and Their Applications in Biosensors', *ChemElectroChem*, vol. 4, no. 7, pp. 1573–1586, Jul. 2017, doi: 10.1002/celec.201700219.
- [19] W. Miao, J.-P. Choi, and A. J. Bard, 'Electrogenerated Chemiluminescence 69: The Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II), (Ru(bpy)₃²⁺)/Tri- *n* -propylamine (TPrA) System Revisited A New Route Involving TPrA^{•+} Cation Radicals', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 48, pp. 14478–14485, Dec. 2002, doi: 10.1021/ja027532v.
- [20] H. Cui, F. Paolucci, N. Sojic, and G. Xu, 'Analytical electrochemiluminescence', *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 408, no. 25, pp. 7001–7002, Oct. 2016, doi: 10.1007/s00216-016-9837-9.
- [21] J. Butler and A. Henglein, 'Elementary reactions of the reduction of Tl⁺ in aqueous solution', *Radiat. Phys. Chem.* 1977, vol. 15, no. 5, pp. 603–612, Jan. 1980, doi: 10.1016/0146-5724(80)90201-0.
- [22] I. Rubinstein and A. J. Bard, 'Polymer films on electrodes. 5. Electrochemistry and chemiluminescence at Nafion-coated electrodes', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 17, pp. 5007–5013, Aug. 1981, doi: 10.1021/ja00407a006.
- [23] M.-M. Chang, T. Saji, and A. J. Bard, 'Electrogenerated chemiluminescence. 30. Electrochemical oxidation of oxalate ion in the presence of luminescers in acetonitrile solutions', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 16, pp. 5399–5403, Aug. 1977, doi: 10.1021/ja00458a028.
- [24] R. Y. Lai and A. J. Bard, 'Electrogenerated Chemiluminescence. 70. The Application of ECL to Determine Electrode Potentials of Tri- *n* -propylamine, Its Radical Cation, and Intermediate Free Radical in MeCN/Benzene Solutions', *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 18, pp. 3335–3340, May 2003, doi: 10.1021/jp026743j.
- [25] D. M. Hercules, 'Chemiluminescence from electron-transfer reactions', *Acc. Chem. Res.*, vol. 2, no. 10, pp. 301–307, Oct. 1969, doi: 10.1021/ar50022a003.
- [26] R. Memming, 'Mechanism of the Electrochemical Reduction of Persulfates and Hydrogen Peroxide', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, no. 6, p. 785, 1969, doi: 10.1149/1.2412052.

- [27] F. Bolleta, M. Ciano, V. Balzani, and N. Serpone, 'Polypyridine transition metal complexes as light emission sensitizers in the electrochemical reduction of the persulfate ion', *Inorganica Chim. Acta*, vol. 62, pp. 207–213, Jan. 1982, doi: 10.1016/S0020-1693(00)88503-5.
- [28] E. A. Chandross and F. I. Sonntag, 'Chemiluminescent Electron-Transfer Reactions of Radical Anions', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 88, no. 6, pp. 1089–1096, Mar. 1966, doi: 10.1021/ja00958a001.
- [29] D. L. Akins and R. L. Birke, 'Energy transfer in reactions of electrogenerated aromatic anions and benzoyl peroxide. Chemiluminescence and its mechanism', *Chem. Phys. Lett.*, vol. 29, no. 3, pp. 428–435, Dec. 1974, doi: 10.1016/0009-2614(74)85137-7.
- [30] H. A. Schwarz and R. W. Dodson, 'Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium(II) and the oxidation potential of hydroxyl(aq)', *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 16, pp. 3643–3647, Aug. 1984, doi: 10.1021/j150660a053.
- [31] J.-P. Choi and A. J. Bard, 'Electrogenerated chemiluminescence (ECL) 79.', *Anal. Chim. Acta*, vol. 541, no. 1–2, pp. 141–148, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.aca.2004.11.075.
- [32] I. I. Timofeeva, C. S. Vakh, A. V. Bulatov, and P. J. Worsfold, 'Flow analysis with chemiluminescence detection: Recent advances and applications', *Talanta*, vol. 179, pp. 246–270, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2017.11.007.
- [33] J. Yu, D. Stankovic, J. Vidic, and N. Sojic, 'Recent advances in electrochemiluminescence immunosensing', *Sens. Diagn.*, vol. 3, no. 12, pp. 1887–1898, 2024, doi: 10.1039/D4SD00272E.
- [34] W. Zhao, H.-Y. Chen, and J.-J. Xu, 'Electrogenerated chemiluminescence detection of single entities', *Chem. Sci.*, vol. 12, no. 16, pp. 5720–5736, 2021, doi: 10.1039/D0SC07085H.
- [35] W. Miao and A. J. Bard, 'Electrogenerated Chemiluminescence. 77. DNA Hybridization Detection at High Amplification with $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Containing Microspheres', *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 18, pp. 5379–5386, Sep. 2004, doi: 10.1021/ac0495236.
- [36] X. Shan *et al.*, 'Highly Sensitive and Selective Detection of Pb(II) by $\text{NH}_2\text{-SiO}_2/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-UiO66}$ based Solid-state ECL Sensor', *Electroanalysis*, vol. 32, no. 3, pp. 462–469, Mar. 2020, doi: 10.1002/elan.201900424.
- [37] D. Acharya *et al.*, 'An ultrasensitive electrogenerated chemiluminescence-based immunoassay for specific detection of Zika virus', *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 32227, Aug. 2016, doi: 10.1038/srep32227.
- [38] X. Zhou, W. Zhang, Z. Wang, J. Han, G. Xie, and S. Chen, 'Ultrasensitive aptasensing of insulin based on hollow porous $\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{AuPtAg}$ ECL ternary system and DNA walker amplification', *Biosens. Bioelectron.*, vol. 148, p. 111795, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.bios.2019.111795.
- [39] Y. Zhang *et al.*, 'A sandwich-type ECL immunosensor based on signal amplification using a ZnO nanorods-L-cysteine-luminol nanocomposite for ultrasensitive detection of prostate specific antigen', *Anal. Chim. Acta*, vol. 1109, pp. 98–106, May 2020, doi: 10.1016/j.aca.2020.02.056.

- [40] Deniz. Ege, W. G. Becker, and A. J. Bard, 'Electrogenerated chemiluminescent determination of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium ion (Ru(bpy)₃²⁺) at low levels', *Anal. Chem.*, vol. 56, no. 13, pp. 2413–2417, Nov. 1984, doi: 10.1021/ac00277a036.
- [41] G. F. Blackburn *et al.*, 'Electrochemiluminescence detection for development of immunoassays and DNA probe assays for clinical diagnostics', *Clin. Chem.*, vol. 37, no. 9, pp. 1534–1539, Sep. 1991.
- [42] D. Liu, X. Zhang, J. Zhao, S. Chen, and R. Yuan, 'An ultrasensitive sensing platform for microRNA-155 based on H₂O₂ quenched hydroxide-dependent ECL emission of PFO Pdots', *Biosens. Bioelectron.*, vol. 150, p. 111872, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.bios.2019.111872.
- [43] X. Li *et al.*, 'A novel ECL biosensor for the detection of concanavalin A based on glucose functionalized NiCo₂S₄ nanoparticles-grown on carboxylic graphene as quenching probe', *Biosens. Bioelectron.*, vol. 96, pp. 113–120, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.bios.2017.04.050.
- [44] D. Liu, F. Hu, H. Zhang, C. Zhang, and S. Chen, 'ECL Biosensor for Sensitive Detection of Soybean Agglutinin Based on AuPt@C₆₀ Nanoflowers Enhanced N-(aminobutyl)-N-(ethylisoluminol)', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 2, pp. B49–B55, 2019, doi: 10.1149/2.0541902jes.
- [45] T. Broger *et al.*, 'Sensitive electrochemiluminescence (ECL) immunoassays for detecting lipoarabinomannan (LAM) and ESAT-6 in urine and serum from tuberculosis patients', *PLOS ONE*, vol. 14, no. 4, p. e0215443, Apr. 2019, doi: 10.1371/journal.pone.0215443.
- [46] D. Snizhko, "'Pulsar" Photon Counter in Electrogenerated Chemiluminescent Measurements', *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY*, vol. 1, no. 7, pp. 31–36, Jul. 2021, doi: 10.15199/48.2021.07.0.
- [47] K. J. Lee, B. D. McCarthy, and J. L. Dempsey, 'On decomposition, degradation, and voltammetric deviation: the electrochemist's field guide to identifying precatalyst transformation', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 11, pp. 2927–2945, 2019, doi: 10.1039/C8CS00851E.
- [48] E. M. Gross, S. S. Maddipati, and S. M. Snyder, 'A Review of Electrogenerated Chemiluminescent Biosensors for Assays in Biological Matrices', *Bioanalysis*, vol. 8, no. 19, pp. 2071–2089, Oct. 2016, doi: 10.4155/bio-2016-0178.
- [49] L. Hu, Y. Wu, M. Xu, W. Gu, and C. Zhu, 'Recent advances in co-reaction accelerators for sensitive electrochemiluminescence analysis', *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 75, pp. 10989–10999, 2020, doi: 10.1039/D0CC04371K.
- [50] S. Parveen, M. S. Aslam, L. Hu, and G. Xu, 'Quenching of ECL', in *Electrogenerated Chemiluminescence*, in SpringerBriefs in Molecular Science. , Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 107–121. doi: 10.1007/978-3-642-39555-0_6.
- [51] Z. Han, H. Ding, and D. Jiang, 'Recent Advances in Luminophores for Enhanced Electrochemiluminescence Analysis', *Molecules*, vol. 29, no. 20, p. 4857, Oct. 2024, doi: 10.3390/molecules29204857.
- [52] Y. Huang *et al.*, 'Strategies for Enhancing the Sensitivity of Electrochemiluminescence Biosensors', *Biosensors*, vol. 12, no. 9, p. 750, Sep. 2022, doi: 10.3390/bios12090750.

- [53] J. Zhang, J. Zhu, and J. Chao, 'Recent advances in DNA-based electrogenerated chemiluminescence biosensors', *Sens. Diagn.*, vol. 2, no. 3, pp. 582–599, 2023, doi: 10.1039/D3SD00027C.
- [54] R. Abbasi, J. Liu, S. Suarasan, and S. Wachsmann-Hogiu, 'SE-ECL on CMOS: a miniaturized electrochemiluminescence biosensor', *Lab. Chip*, vol. 22, no. 5, pp. 994–1005, 2022, doi: 10.1039/D1LC00905B.
- [55] X. Ying, L. Zhou, W. Fu, Y. Wang, and B. Su, 'Electrochemiluminescence devices for point-of-care testing', *Sens. Diagn.*, vol. 2, no. 3, pp. 480–491, 2023, doi: 10.1039/D2SD00232A.
- [56] Y. Chen, H. Jiang, X. Liu, and X. Wang, 'Engineered Electrochemiluminescence Biosensors for Monitoring Heavy Metal Ions: Current Status and Prospects', *Biosensors*, vol. 14, no. 1, p. 9, Dec. 2023, doi: 10.3390/bios14010009.
- [57] J. Li *et al.*, 'Recent advances in the electrochemiluminescence detection of small molecule drugs', *The Analyst*, vol. 150, no. 6, pp. 1048–1065, 2025, doi: 10.1039/D4AN01562B.
- [58] X. Wang, K. Kuang, M. Jing, X. Zhao, S. Chen, and M. Zhu, 'Progress in electrochemiluminescence of metal nanoclusters', *Chem. Phys. Rev.*, vol. 5, no. 4, p. 041310, Dec. 2024, doi: 10.1063/5.0226303.
- [59] A. Abdussalam and G. Xu, 'Recent advances in electrochemiluminescence luminophores', *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 414, no. 1, pp. 131–146, Jan. 2022, doi: 10.1007/s00216-021-03329-0.
- [60] C. Alberoni, G. Pavan, T. Scattolin, and A. Aliprandi, 'Critical Aspects and Challenges in the Design of Small Molecules for Electrochemiluminescence (ECL) Application', *ChemPlusChem*, vol. 89, no. 8, p. e202400142, Aug. 2024, doi: 10.1002/cplu.202400142.
- [61] S. Parveen, M. S. Aslam, L. Hu, and G. Xu, 'ECL Luminophores', in *Electrogenerated Chemiluminescence*, in SpringerBriefs in Molecular Science. , Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 45–60. doi: 10.1007/978-3-642-39555-0_4.
- [62] Z. Cao, Y. Shu, H. Qin, B. Su, and X. Peng, 'Quantum Dots with Highly Efficient, Stable, and Multicolor Electrochemiluminescence', *ACS Cent. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 1129–1137, Jul. 2020, doi: 10.1021/acscentsci.0c00484.
- [63] L. Hu and G. Xu, 'Applications and trends in electrochemiluminescence', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 8, p. 3275, 2010, doi: 10.1039/b923679c.
- [64] M. M. Richter, 'Electrochemiluminescence (ECL)', *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 6, pp. 3003–3036, Jun. 2004, doi: 10.1021/cr020373d.
- [65] E. Berni, I. Gosse, D. Badocco, P. Pastore, N. Sojic, and S. Pinet, 'Differential Photoluminescent and Electrochemiluminescent Detection of Anions with a Modified Ruthenium(II)–Bipyridyl Complex', *Chem. – Eur. J.*, vol. 15, no. 20, pp. 5145–5152, May 2009, doi: 10.1002/chem.200802544.
- [66] L. Hu *et al.*, '[Ru(bpy)₂ dppz]²⁺ Electrochemiluminescence Switch and Its Applications for DNA Interaction Study and Label-free ATP Aptasensor', *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 23, pp. 9807–9811, Dec. 2009, doi: 10.1021/ac901925x.
- [67] X. Sun, Y. Du, L. Zhang, S. Dong, and E. Wang, 'Luminescent Supramolecular Microstructures Containing Ru(bpy)₃²⁺: Solution-Based Self-Assembly

- Preparation and Solid-State Electrochemiluminescence Detection Application', *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 6, pp. 2588–2592, Mar. 2007, doi: 10.1021/ac062130h.
- [68] E. Villani, K. Sakanoue, Y. Einaga, S. Inagi, and A. Fiorani, 'Photophysics and electrochemistry of ruthenium complexes for electrogenerated chemiluminescence', *J. Electroanal. Chem.*, vol. 921, p. 116677, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.jelechem.2022.116677.
- [69] M. M. Richter, A. J. Bard, W. Kim, and R. H. Schmehl, 'Electrogenerated Chemiluminescence. 62. Enhanced ECL in Bimetallic Assemblies with Ligands That Bridge Isolated Chromophores', *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 2, pp. 310–318, Jan. 1998, doi: 10.1021/ac970736n.
- [70] B. D. Muegge and M. M. Richter, 'Multicolored Electrogenerated Chemiluminescence from Ortho-Metalated Iridium(III) Systems', *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 1, pp. 73–77, Jan. 2004, doi: 10.1021/ac035038j.
- [71] R. V. Kiran, E. M. Zammit, C. F. Hogan, B. D. James, N. W. Barnett, and P. S. Francis, 'Chemiluminescence from reactions with bis-cyclometalated iridium complexes in acidic aqueous solution', *The Analyst*, vol. 134, no. 7, p. 1297, 2009, doi: 10.1039/b905024h.
- [72] X. Li *et al.*, 'Signal-on low background electrochemiluminescence biosensor based on the target-triggered dual signal amplifications and difference of electrostatic attraction', *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 377, p. 133035, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.snb.2022.133035.
- [73] M. Yang, L. Chen, L. Guo, B. Qiu, and Z. Lin, 'High Sensitive Electrochemiluminescence Biosensor Based on Ru(phen)₃²⁺-loaded Double Strand DNA as Signal Tags use to Detect DNA Methyltransferase Activity', *Electroanalysis*, vol. 34, no. 2, pp. 387–396, Feb. 2022, doi: 10.1002/elan.202100184.
- [74] Y. Xu *et al.*, 'Highly sensitive homogeneous electrochemiluminescence biosensor for microRNA-21 based on cascaded signal amplification of target-induced hybridization chain reaction and magnetic assisted enrichment', *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 344, p. 130226, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.130226.
- [75] Z. Zhang *et al.*, 'Exploring T7 RNA polymerase-assisted CRISPR/Cas13a amplification for the detection of BNP via electrochemiluminescence sensing platform', *Anal. Chim. Acta*, vol. 1300, p. 342409, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.aca.2024.342409.
- [76] B. Wu *et al.*, 'Exploring an ultra-sensitive electrochemiluminescence monitoring strategy for SARS-CoV-2 using hairpin-assisted cycling and dumbbell hybridization chain amplification', *J. Hazard. Mater.*, vol. 440, p. 129868, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129868.
- [77] R. Aguilar-Sánchez, D. A. Durán-Tlachino, S. L. Cabrera-Hilerio, and J. L. Gárate-Morales, 'Electrochemical Detection of Adrenaline Using Nafion–Trimethylsilyl and Nafion–Trimethylsilyl–Ru²⁺-Complex Modified Electrodes', *Electrochem*, vol. 6, no. 2, p. 10, Mar. 2025, doi: 10.3390/electrochem6020010.
- [78] Z. Zheng *et al.*, 'Ultrasensitive Homogeneous Electrochemiluminescence Biosensor for N-Nitrosodimethylamine Detection Based on Vertically-Ordered Mesoporous Silica Film-Modified Electrode and CRISPR/Cas12a-Driven HRCA with Triple

- Signal Amplification', *Anal. Chem.*, vol. 97, no. 10, pp. 5828–5835, Mar. 2025, doi: 10.1021/acs.analchem.5c00555.
- [79] F. Yang *et al.*, 'Label-free electrochemiluminescence sensor based on magnetic nanoparticles modified with G-quadruplex DNA for detecting lead ions', *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 18, no. 10, p. 100241, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.100241.
- [80] T. Horiuchi, O. Niwa, and N. Hatakenaka, 'Evidence for laser action driven by electrochemiluminescence', *Nature*, vol. 394, no. 6694, pp. 659–661, Aug. 1998, doi: 10.1038/29260.
- [81] R. Y. Lai and A. J. Bard, 'Electrogenerated Chemiluminescence 71. Photophysical, Electrochemical, and Electrogenerated Chemiluminescent Properties of Selected Dipyrromethene–BF₂ Dyes', *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 21, pp. 5036–5042, May 2003, doi: 10.1021/jp034578h.
- [82] C. X. W. Xiaoru, 'Electrochemiluminescent behaviour of vitamin B 1 (thiamine) and tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium in a flow system', *Acta Chim. Sin.*, vol. 58, no. 5, p. 563, 2000.
- [83] C. Zhang, G. Zhou, Z. Zhang, and M. Aizawa, 'Highly sensitive electrochemical luminescence determination of thiamine', *Anal. Chim. Acta*, vol. 394, no. 2–3, pp. 165–170, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0003-2670(99)00293-7.
- [84] J. Cai, Z. Jiang, G. Liu, Y. Guo, and S. Hou, 'Research Progress of Purely Organic Luminophores in the Field of Electrochemiluminescence', *Crit. Rev. Anal. Chem.*, pp. 1–39, Jul. 2026, doi: 10.1080/10408347.2026.2694609.
- [85] G. N. Chen, R. E. Lin, Z. F. Zhao, J. P. Duan, and L. Zhang, 'Electrogenerated chemiluminescence for determination of indole and tryptophan', *Anal. Chim. Acta*, vol. 341, no. 2–3, pp. 251–256, Apr. 1997, doi: 10.1016/S0003-2670(96)00524-7.
- [86] J. Strauß and J. Daub, 'Donor–Acceptor Functionalized Luminescent Hairpin Peptides: Electrochemiluminescence of Pyrene/Phenothiazine-Substituted Optically Active Systems', *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 22, pp. 1652–1655, Nov. 2002, doi: 10.1002/1521-4095(20021118)14:22<1652::AID-ADMA1652>3.0.CO;2-1.
- [87] Y.-P. Dong, H. Cui, and C.-M. Wang, 'Electrogenerated Chemiluminescence of Luminol on a Gold-Nanorod-Modified Gold Electrode', *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 37, pp. 18408–18414, Sep. 2006, doi: 10.1021/jp062396s.
- [88] P. Bastola, 'Electrogenerated Chemiluminescent Studies of 9, 10-Diphenylanthracene, Rubrene, Tris (2, 2'-Bipyridine) Ruthenium (Ii) Species, and Their Derivatives For Sensitive Detection of Biomolecules', PhD Thesis, the Graduate School, the College of Science and Technology, and the Department of Chemistry and Biochemistry at The University of Southern Mississippi, Southern Mississippi, 2017.
- [89] Y. T. Zholudov and G. Xu, 'Electrogenerated chemiluminescence at a 9,10-diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode with a tetraphenylborate coreactant', *The Analyst*, vol. 143, no. 14, pp. 3425–3432, 2018, doi: 10.1039/C8AN00889B.
- [90] D. J. Vinyard, S. Su, and M. M. Richter, 'Electrogenerated Chemiluminescence of 9,10-Diphenylanthracene, Rubrene, and Anthracene in Fluorinated Aromatic

- Solvents', *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 37, pp. 8529–8533, Sep. 2008, doi: 10.1021/jp804418f.
- [91] G. Guangmei, Z. Lin, and X. Chen, 'Electrochemiluminescence of 9,10-diphenylanthracene doped polystyrene beads in aqueous media', *Anal Methods*, vol. 3, no. 1, pp. 53–55, 2011, doi: 10.1039/C0AY00620C.
- [92] S. Liu, H. Wu, X. Zhang, and W. Hu, 'Research progress of rubrene as an excellent multifunctional organic semiconductor', *Front. Phys.*, vol. 16, no. 1, p. 13304, Feb. 2021, doi: 10.1007/s11467-020-0993-1.
- [93] J. Gu *et al.*, 'Polymorph-Dependent Electrogenenerated Chemiluminescence of Low-Dimensional Organic Semiconductor Structures for Sensing', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 10, pp. 8891–8899, Mar. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b16118.
- [94] J.-L. Liu, Z.-L. Tang, Y. Zhuo, Y.-Q. Chai, and R. Yuan, 'Ternary Electrochemiluminescence System Based on Rubrene Microrods as Luminophore and Pt Nanomaterials as Coreaction Accelerator for Ultrasensitive Detection of MicroRNA from Cancer Cells', *Anal. Chem.*, vol. 89, no. 17, pp. 9108–9115, Sep. 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.7b01812.
- [95] Y. Song, X. Tao, W. Liang, X. Zhong, R. Yuan, and Y. Zhuo, 'Advanced Pt hollow nanospheres/rubrene nanoleaves coupled with M-shaped DNA walker for ultrasensitive electrochemiluminescence bioassay', *Chin. Chem. Lett.*, vol. 34, no. 6, p. 107957, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.cclet.2022.107957.
- [96] X. Zhong, S.-S. Yang, N. Liao, R. Yuan, and Y. Zhuo, 'Development of Hollow Electrochemiluminescent Nanocubes Combined with a Multisite-Anchored DNA Nanomachine for Mycotoxin Detection', *Anal. Chem.*, vol. 93, no. 12, pp. 5301–5308, Mar. 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.1c00446.
- [97] Y. Li, L. Xu, Y. He, and B. Su, 'Enhancing the visualization of latent fingerprints by electrochemiluminescence of rubrene', *Electrochem. Commun.*, vol. 33, pp. 92–95, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2013.04.033.
- [98] K. B. Blodgett, 'Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, Jun. 1935, doi: 10.1021/ja01309a011.
- [99] P. Chattopadhyay, L. Wang, A. Eychmüller, and J. Simmchen, 'An Undergraduate Project on the Assembly of Langmuir–Blodgett Films of Colloidal Particles', *J. Chem. Educ.*, vol. 99, no. 2, pp. 952–956, Feb. 2022, doi: 10.1021/acs.jchemed.1c00667.
- [100] P. Dynarowicz-Łątka, A. Dhanabalan, and O. N. Oliveira, 'Modern physicochemical research on Langmuir monolayers', *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 91, no. 2, pp. 221–293, May 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(99)00034-2.
- [101] K. Ariga, Y. Yamauchi, T. Mori, and J. P. Hill, '25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir–Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science', *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6477–6512, Dec. 2013, doi: 10.1002/adma.201302283.
- [102] G. G. Roberts and C. W. Pitt, Eds, *Langmuir–Blodgett films, 1982: proceedings of the First International Conference on Langmuir–Blodgett Films, Durham, Gt. Britain, September 20-22, 1982*. in Thin films science and technology, no. 3. Amsterdam New York: Elsevier Scientific Pub. Co, 1983.

- [103] W. Gu, Q. Li, R. Wang, L. Zhang, Z. Liu, and T. Jiao, 'Recent Progress in the Applications of Langmuir–Blodgett Film Technology', *Nanomaterials*, vol. 14, no. 12, p. 1039, Jun. 2024, doi: 10.3390/nano14121039.
- [104] A. P. Girard-Egrot and L. J. Blum, 'Langmuir-Blodgett Technique for Synthesis of Biomimetic Lipid Membranes', in *Nanobiotechnology of Biomimetic Membranes*, vol. 1, D. K. Martin, Ed., in Fundamental Biomedical Technologies, vol. 1., Boston, MA: Springer US, 2007, pp. 23–74. doi: 10.1007/0-387-37740-9_2.
- [105] S. Deb and G. Chel, 'Langmuir–Blodgett Films: A Unique Approach Towards Monomolecular Assemblies', in *Defects Engineering in Electroceramics for Energy Applications*, U. Kumar, Ed., in Engineering Materials., Singapore: Springer Nature Singapore, 2024, pp. 273–304. doi: 10.1007/978-981-97-9018-0_11.
- [106] М. О. Мchedлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, and О. В. Лебідь, *Колоїдна хімія: Підручник*, 2nd edn. Харків: Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 2012.
- [107] R. A. Hann and P. Kathirgamanathan, 'Molecules for Langmuir-Blodgett Film Formation [and Discussion]', *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 330, no. 1610, pp. 141–152, 1990.
- [108] C. Lendrum and K. M. McGrath, 'The role of subphase chemistry in controlling monolayer behaviour', *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 331, no. 1, pp. 206–213, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2008.11.046.
- [109] V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, 'Structure and phase transitions in Langmuir monolayers', *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 3, pp. 779–819, Apr. 1999, doi: 10.1103/RevModPhys.71.779.
- [110] D. J. Wales and J. A. Kitchen, 'Surface-based molecular self-assembly: Langmuir-Blodgett films of amphiphilic Ln(III) complexes', *Chem. Cent. J.*, vol. 10, no. 1, p. 72, Dec. 2016, doi: 10.1186/s13065-016-0224-6.
- [111] В. І. Лебідь, *Фізична хімія*, Фоліо. Харків, 2005.
- [112] D. K. Schwartz, 'Langmuir-Blodgett film structure', *Surf. Sci. Rep.*, vol. 27, no. 7–8, pp. 245–334, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0167-5729(97)00003-4.
- [113] G. S. Lee, S. J. Hyun, and D. J. Ahn, 'Temperature-Dependent Phase Behavior of Langmuir Films of 10,12-Pentacosadiynoic Acid at the Air/Water Interface and Its Effects on Chromatic Stability of the Polymerized Langmuir-Schaefer Films', *Macromol. Res.*, vol. 26, no. 6, pp. 566–570, Jun. 2018, doi: 10.1007/s13233-018-6071-7.
- [114] Y. Wen, 'PHASE AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF LANGMUIR FILMS AT THE AIR/WATER INTERFACE: POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES (POSS), POSS/POLYMER BLENDS, AND MAGNETIC NANOPARTICLES', Dissertation, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia, 2009.
- [115] X. Y. Liu, 'Molecular Modeling for Nonideal Mixing of Amphiphilic Molecules and Applications to Ionic Surfactant/Salt Solutions', *Langmuir*, vol. 18, no. 1, pp. 14–25, Jan. 2002, doi: 10.1021/la0105329.
- [116] D. R. Talham, 'Conducting and Magnetic Langmuir–Blodgett Films', *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 11, pp. 5479–5502, Nov. 2004, doi: 10.1021/cr030665u.

- [117]P. Dynarowicz-Łątka and K. Kita, ‘Molecular interaction in mixed monolayers at the air/water interface’, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 79, no. 1, pp. 1–17, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0001-8686(98)00064-5.
- [118]P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*, 3rd ed., rev.Expanded. New York: Marcel Dekker, 1997.
- [119]A. Fujimori, ‘Langmuir-Blodgett (LB) Film’, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi and K. Müllen, Eds, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 1–7. doi: 10.1007/978-3-642-36199-9_145-1.
- [120]R. N. Patel, B. Goodfellow, A. T. Heitsch, D.-M. Smilgies, and B. A. Korgel, ‘Langmuir–Blodgett Transfer of Nanocrystal Monolayers: Layer Compaction, Layer Compression, and Lattice Stretching of the Transferred Layer’, *Nanomaterials*, vol. 14, no. 14, p. 1192, Jul. 2024, doi: 10.3390/nano14141192.
- [121]K. Iimura, Y. Yamauchi, Y. Tsuchiya, T. Kato, and M. Suzuki, ‘Two-Dimensional Dendritic Growth of Condensed Phase Domains in Spread Monolayers of cis-Unsaturated Fatty Acids’, *Langmuir*, vol. 17, no. 15, pp. 4602–4609, Jul. 2001, doi: 10.1021/la010236w.
- [122]M. R. Bryce and M. C. Petty, ‘Electrically conductive Langmuir–Blodgett films of charge-transfer materials’, *Nature*, vol. 374, no. 6525, pp. 771–776, Apr. 1995, doi: 10.1038/374771a0.
- [123]P. Cea, L. M. Ballesteros, and S. Martín, ‘Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics’, *Nanofabrication*, vol. 1, no. 1, Jan. 2014, doi: 10.2478/nanofab-2014-0010.
- [124]J. A. Spink, ‘The transfer ratio of Langmuir-Blodgett monolayers for various solids’, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 9–26, Jan. 1967, doi: 10.1016/0021-9797(67)90080-X.
- [125]M. Rosoff, Ed., *Nano-surface chemistry*. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [126]А. А. Суслов and Г. К. Жавнерко, *Устройство для нанесения мономолекулярных пленок LT-103: Руководство по эксплуатации*. Гомель: ОДО Микротестмашины, 2007.
- [127]M. Bodik *et al.*, ‘Langmuir–Scheaffer Technique as a Method for Controlled Alignment of 1D Materials’, *Langmuir*, vol. 36, no. 16, pp. 4540–4547, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c00045.
- [128]J. Xue *et al.*, ‘Multifunctional transparent conductive films via Langmuir–Blodgett assembly of large MXene flakes’, *Mater. Horiz.*, vol. 12, no. 4, pp. 1155–1167, 2025, doi: 10.1039/D4MH01450B.
- [129]Е. А. Кукоба, ‘Визначення поліаценів у воді з використанням лентгмюр-блджеттівської елетрохемілюмінесцентої технології’, *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, vol. 1, no. 5(55), pp. 28–31, Feb. 2012, doi: 10.15587/1729-4061.2012.3381.
- [130]Y. T. Zholudov and N. N. Rozhitski, ‘INTERLAYER TRANSFER AND QUENCHING OF EXCITATION ENERGY IN LANGMUIR-BLODGETT FILMS, DEPOSITED ONTO ELECTRODES OF ELECTROCHEMILUMINESCENT SENSOR’, *Сенсорна Електроніка I*

- Мікросистемні Технології*, vol. 4, no. 2, pp. 28–34, May 2007, doi: 10.18524/1815-7459.2007.2.113781.
- [131] Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, and M. Rozhitskii, ‘Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode’, *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 360–363, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.07.069.
- [132] D. A. Vasyanovitch, Y. T. Zholudov, and N. N. Rozhitskii, ‘Simulation of processes in optochemotronic emitter with electrodes modified by Langmuir–Blodgett technique’, 2004, Accessed: Sep. 08, 2025. [Online]. Available: <https://nasplib.isoftware.kiev.ua/handle/123456789/138791>
- [133] Ю. Т. Жолудов, ‘Перенос энергии возбуждения в оптохемотронном излучателе с модифицированными электродами’, *East.-Eur. J. Enterp. Technol.*, vol. 6, no. 5(48), pp. 26–29, Nov. 2010, doi: 10.15587/1729-4061.2010.3321.
- [134] Y. T. Zholudov and N. N. Rozhitskii, ‘Energy transfer and localization in optochemotronic emitter with electrodes modified using the Langmuir–Blodgett technique’, 2005, Accessed: Sep. 08, 2025. [Online]. Available: <https://nasplib.isoftware.kiev.ua/handle/123456789/139737>
- [135] Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, and O. Bilash, ‘Automated Electrochemiluminescent Analyzer for Research and Biomedical Assay’, in *2021 IEEE 8th International Conference on Problems of Infocommunications, Science and Technology (PIC S&T)*, Kharkiv, Ukraine: IEEE, Oct. 2021, pp. 439–444. doi: 10.1109/PICST54195.2021.9772152.
- [136] D. Martynov, D. Snizhko, M. Slipchenko, and Y. Zholudov, ‘Technology of Electrochemiluminescence Sensors Based on Langmuir–Blodgett Films with Polycyclic Organic Phosphors’, in *2023 IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek)*, Kharkiv, Ukraine: IEEE, Oct. 2023, pp. 1–5. doi: 10.1109/KhPIWeek61412.2023.10312840.
- [137] Д. Мартинов, ‘Спосіб нанесення плівок 9,10-дифенілантрацену в матриці поліметилметакрилату методом Ленгмюра-Блоджетт’, 152984, May 04, 2023
- [138] Ю. Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*. Tbilisi State University, 2013. [Online]. Available: <https://books.google.com.ua/books?id=I0f8AgAAQBAJ>
- [139] O. N. Bezkravnyaya, Y. N. Savin, and M. V. Dobrotvorskaya, ‘Langmuir–Blodgett films of binary mixtures for polymethylmethacrylate/rubrene and stearic acid/rubrene: formation conditions and optical properties’, *Functional Materials*, vol. 13, no. 4, pp. 687–691, 2006.
- [140] Y. S. Obeng and A. J. Bard, ‘Electrogenerated chemiluminescence. 53. Electrochemistry and emission from adsorbed monolayers of a tris(bipyridyl)ruthenium(II)-based surfactant on gold and tin oxide electrodes’, *Langmuir*, vol. 7, no. 1, pp. 195–201, Jan. 1991, doi: 10.1021/la00049a035.
- [141] P. Dynarowicz-Latka, A. Wnętrzak, and A. Chachaj-Brekiesz, ‘Advantages of the classical thermodynamic analysis of single- and multi-component Langmuir monolayers from molecules of biomedical importance—theory and applications’, *J.*

- R. Soc. Interface*, vol. 21, no. 210, p. 20230559, Jan. 2024, doi: 10.1098/rsif.2023.0559.
- [142] K. Muzyka, G. Khaled, A. Kukoba, O. Bilash, I. Konovalova, and G. Xu, 'Nanotechnological Electrochemiluminescent Transducer for Heterogeneous Detection of 5,6,11,12-tetraphenyltetracene', in *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine: IEEE, Apr. 2019, pp. 526–529. doi: 10.1109/ELNANO.2019.8783325.
- [143] H. Seo *et al.*, 'Efficient Flexible Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes Based on Graphene Anode', *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 12, p. 1605587, Mar. 2017, doi: 10.1002/adma.201605587.
- [144] Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, 'Electrogenerated chemiluminescence in systems with tetraphenylborate anion as a co-reactant', *The Analyst*, vol. 136, no. 3, pp. 598–604, 2011, doi: 10.1039/C0AN00589D.
- [145] D. Martynov, 'Color imaging technology for electrochemiluminescence analysis with battery-free and wireless sensor array', *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY*, vol. 1, no. 8, pp. 54–64, Aug. 2025, doi: 10.15199/48.2025.08.08.
- [146] J. Huang *et al.*, 'Uniformity Control of Laser-Induced Periodic Surface Structures', *Front. Phys.*, vol. 10, p. 932284, Jul. 2022, doi: 10.3389/fphy.2022.932284.
- [147] C. Florian, S. V. Kirner, J. Krüger, and J. Bonse, 'Surface functionalization by laser-induced periodic surface structures', *J. Laser Appl.*, vol. 32, no. 2, p. 022063, May 2020, doi: 10.2351/7.0000103.
- [148] Я. М. Гніліцький, 'Фемтосекундне лазерно-індуковане нано/мікроструктурування поверхні: теорія та застосування: Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 18 вересня 2024 року', *Вісник Національної Академії Наук України*, no. 11, pp. 63–68, Nov. 2024, doi: 10.15407/vism2024.11.063.
- [149] J. Bonse and S. Gräf, 'Ten Open Questions about Laser-Induced Periodic Surface Structures', *Nanomaterials*, vol. 11, no. 12, p. 3326, Dec. 2021, doi: 10.3390/nano11123326.
- [150] J. Bonse, S. Hohm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, and J. Kruger, 'Laser-Induced Periodic Surface Structures— A Scientific Evergreen', *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 23, no. 3, p. 7581030, May 2017, doi: 10.1109/JSTQE.2016.2614183.
- [151] J. Reif, O. Varlamova, S. Uhlig, S. Varlamov, and M. Bestehorn, 'On the physics of self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation', *Appl. Phys. A*, vol. 117, no. 1, pp. 179–184, Oct. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8339-x.
- [152] S. Gräf, C. Kunz, A. Undisz, R. Wonneberger, M. Rettenmayr, and F. A. Müller, 'Mechano-responsive colour change of laser-induced periodic surface structures', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 471, pp. 645–651, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.051.
- [153] X. Wang, C. Li, C. Ma, J. Feng, W. Hong, and Z. Zhang, 'Formation of laser induced periodic structures on stainless steel using multi-burst picosecond pulses', *Opt. Express*, vol. 26, no. 5, p. 6325, Mar. 2018, doi: 10.1364/OE.26.006325.

- [154]H. Vaghasiya and P.-T. Miclea, ‘Investigating Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) Formation in Silicon and Their Impact on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)’, *Optics*, vol. 4, no. 4, pp. 538–550, Oct. 2023, doi: 10.3390/opt4040039.
- [155]X. Yu *et al.*, ‘In situ and ex-situ physical scenario of the femtosecond laser-induced periodic surface structures’, *Opt. Express*, vol. 27, no. 7, p. 10087, Apr. 2019, doi: 10.1364/OE.27.010087.
- [156]D. A. Belousov *et al.*, ‘Thermochemical Laser-Induced Periodic Surface Structures Formation by Femtosecond Laser on Hf Thin Films in Air and Vacuum’, *Materials*, vol. 14, no. 21, p. 6714, Nov. 2021, doi: 10.3390/ma14216714.
- [157]J. Bonse and S. Gräf, ‘Maxwell Meets Marangoni—A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures’, *Laser Photonics Rev.*, vol. 14, no. 10, p. 2000215, Oct. 2020, doi: 10.1002/lpor.202000215.
- [158]O. Varlamova, ‘Evolution of Femtosecond Laser Induced Surface Structures at Low Number of Pulses near the Ablation Threshold’, *J. Laser MicroNanoengineering*, vol. 8, no. 3, pp. 300–303, Dec. 2013, doi: 10.2961/jlmn.2013.03.0019.
- [159]R. Miyagawa *et al.*, ‘Crystallinity in periodic nanostructure surface on Si substrates induced by near- and mid-infrared femtosecond laser irradiation’, *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, p. 20955, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-25365-1.
- [160]R. Miyagawa *et al.*, ‘Effects of laser pulse duration on the formation dynamics of laser-induced periodic nanostructures’, *Opt. Express*, vol. 32, no. 7, p. 11863, Mar. 2024, doi: 10.1364/OE.520565.
- [161]J. Bonse, S. V. Kirner, and J. Krüger, ‘Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS)’, in *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering*, K. Sugioka, Ed., Cham: Springer International Publishing, 2021, pp. 879–936. doi: 10.1007/978-3-030-63647-0_17.
- [162]Y. Tamamura and G. Miyaji, ‘Structural coloration of a stainless steel surface with homogeneous nanograting formed by femtosecond laser ablation’, *Opt. Mater. Express*, vol. 9, no. 7, p. 2902, Jul. 2019, doi: 10.1364/OME.9.002902.
- [163]J. Bonse, ‘Quo Vadis LIPSS?—Recent and Future Trends on Laser-Induced Periodic Surface Structures’, *Nanomaterials*, vol. 10, no. 10, p. 1950, Sep. 2020, doi: 10.3390/nano10101950.
- [164]B. Dusser *et al.*, ‘Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking’, *Opt. Express*, vol. 18, no. 3, p. 2913, Feb. 2010, doi: 10.1364/OE.18.002913.
- [165]A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and C. Guo, ‘Brighter Light Sources from Black Metal: Significant Increase in Emission Efficiency of Incandescent Light Sources’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 23, p. 234301, Jun. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.234301.
- [166]A. G. Capella, M. M. D. Silva, J. G. A. B. Simões, V. M. D. Andrade, R. Riva, and K. D. Conceição, ‘Biofilm growth on laser-induced periodic surface structures (LIPSS) of AISI 316L stainless steel’, *Matér. Rio Jan.*, vol. 29, no. 3, p. e20240288, 2024, doi: 10.1590/1517-7076-rmat-2024-0288.

- [167]J. Bonse *et al.*, ‘Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications’, *Appl. Phys. A*, vol. 117, no. 1, pp. 103–110, Oct. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8229-2.
- [168]M. Omiya, A. Nakajima, and J. Yan, ‘Design and fabrication of micro and nano surface structures for enhancing metal–polymer adhesion using femtosecond laser treatment’, *Mater. Des.*, vol. 224, p. 111349, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.111349.
- [169]A.-C. Joel *et al.*, ‘Biomimetic Combs as Antiadhesive Tools to Manipulate Nanofibers’, *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 3395–3401, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c00130.
- [170]E. Stratakis *et al.*, ‘Laser engineering of biomimetic surfaces’, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 141, p. 100562, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.mser.2020.100562.
- [171]T. Rauscher *et al.*, ‘Femtosecond-laser structuring of Ni electrodes for highly active hydrogen evolution’, *Electrochimica Acta*, vol. 247, pp. 1130–1139, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.07.074.
- [172]I. Gnilitzkyi *et al.*, ‘Femtosecond laser-induced nano- and microstructuring of Cu electrodes for CO₂ electroreduction in acetonitrile medium’, *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, p. 8837, May 2023, doi: 10.1038/s41598-023-35869-z.
- [173]F. Ränke, R. Baumann, B. Voisiat, M. Soldera, and A. F. Lasagni, ‘Nano/Microstructuring of Nickel Electrodes by Combining Direct Laser Interference Patterning and Polygon Scanner Processing for Efficient Hydrogen Production’, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 26, no. 10, p. 2301583, May 2024, doi: 10.1002/adem.202301583.
- [174]K. Lange, M. Schulz-Ruhtenberg, and J. Caro, ‘Platinum Electrodes for Oxygen Reduction Catalysis Designed by Ultrashort Pulse Laser Structuring’, *ChemElectroChem*, vol. 4, no. 3, pp. 570–576, Mar. 2017, doi: 10.1002/celec.201600630.
- [175]J. Zehetner *et al.*, ‘Laser-Induced Periodic Surface Structures and Their Application for Gas Sensing’, *Micromachines*, vol. 15, no. 9, p. 1161, Sep. 2024, doi: 10.3390/mi15091161.
- [176]A. Kelly *et al.*, ‘Laser-Induced Periodic Surface Structure Enhances Neuroelectrode Charge Transfer Capabilities and Modulates Astrocyte Function’, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 1449–1461, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsbiomaterials.9b01321.
- [177]H. Heffner, M. Soldera, and A. F. Lasagni, ‘Optoelectronic performance of indium tin oxide thin films structured by sub-picosecond direct laser interference patterning’, *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, p. 9798, Jun. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-37042-y.
- [178]H. Heffner, M. Soldera, F. Ränke, and A. F. Lasagni, ‘Surface Modification of Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films Using Femtosecond Direct Laser Interference Patterning: A Study of the Optoelectronic Performance’, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 25, no. 10, p. 2201810, May 2023, doi: 10.1002/adem.202201810.
- [179]M.-H. Chen *et al.*, ‘Effects on Organic Photovoltaics Using Femtosecond-Laser-Treated Indium Tin Oxides’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 38, pp. 24989–24993, Sep. 2016, doi: 10.1021/acsam.6b06263.

- [180]Q. Jiang *et al.*, ‘Periodic transparent nanowires in ITO film fabricated via femtosecond laser direct writing’, *Opto-Electron. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 220002–220002, 2023, doi: 10.29026/oes.2023.220002.
- [181]Y. Zheng *et al.*, ‘Direct laser interference patterning and ultrafast laser-induced micro/nano structuring of current collectors for lithium-ion batteries’, presented at the SPIE LASE, U. Klotzbach, K. Washio, and C. B. Arnold, Eds, San Francisco, California, United States, Mar. 2016, p. 97361B. doi: 10.1117/12.2220111.
- [182]K. K. Anoop, N. Verma, N. Joy, S. S. Harilal, and R. Philip, ‘Enhancement of optical emission and ion currents in a laser produced silicon plasma by femtosecond laser-induced periodic surface structuring’, *Phys. Plasmas*, vol. 25, no. 6, p. 063304, Jun. 2018, doi: 10.1063/1.5038913.
- [183]E. Rebollar *et al.*, ‘Assessment of femtosecond laser induced periodic surface structures on polymer films’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 27, p. 11287, 2013, doi: 10.1039/c3cp51523k.
- [184]J. Heitz *et al.*, ‘Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) for Biomedical and Sensing Applications’, in *2020 22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, Bari, Italy: IEEE, Jul. 2020, pp. 1–4. doi: 10.1109/ICTON51198.2020.9203402.
- [185]D. Banerjee, M. Akkanaboina, R. K. Kanaka, B. Ghose, and V. R. Soma, ‘Nanotubular Arrayed LIPSS Achieved with Femtosecond Bessel Beam on Silver Surface for SERS-Based Multiple Explosive Sensing’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 128, no. 11, pp. 4655–4665, Mar. 2024, doi: 10.1021/acs.jpcc.4c00160.
- [186]A. Tokmakoff, ‘Time-Dependent Quantum Mechanics and Spectroscopy’, 2014, doi: 10.6082/UCHICAGO.2772.
- [187]A. F. Sartori *et al.*, ‘Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Heavily Boron-Doped Diamond for Electrode Applications’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 49, pp. 43236–43251, Dec. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b15951.
- [188]S. Tantirige and O. Trass, ‘Mass transfer at geometrically dissimilar rough surfaces’, *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 62, no. 4, pp. 490–496, Aug. 1984, doi: 10.1002/cjce.5450620407.
- [189]Q.-X. Chen *et al.*, ‘Ordered Nanostructure Enhances Electrocatalytic Performance by Directional Micro-Electric Field’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 27, pp. 10729–10735, Jul. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b03617.
- [190]C. S. Saraj *et al.*, ‘Laser-induced periodic surface structured electrodes with 45% energy saving in electrochemical fuel generation through field localization’, *Opto-Electron. Adv.*, vol. 5, no. 11, pp. 210105–210105, 2022, doi: 10.29026/oea.2022.210105.
- [191]V. Vasylykovskyi, I. Gnilytskyi, D. Snizhko, Y. Zholudov, M. Slipchenko, and K. Muzyka, ‘GLOSSY CARBON ELECTRODES WITH LASER-INDUCED PERIODIC SURFACE STRUCTURES FOR ELECTROCHEMILUMINESCENT ANALYSIS’, *Sens. Electron. Microsyst. Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 51–58, Sep. 2023, doi: 10.18524/1815-7459.2023.3.288159.
- [192]Y. Liu, Z. Yang, and S. (Frank) Liu, ‘Recent Progress in Single-Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and

- Applications', *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 1, p. 1700471, Jan. 2018, doi: 10.1002/advs.201700471.
- [193] S. Rhee, K. An, and K.-T. Kang, 'Recent Advances and Challenges in Halide Perovskite Crystals in Optoelectronic Devices from Solar Cells to Other Applications', *Crystals*, vol. 11, no. 1, p. 39, Dec. 2020, doi: 10.3390/cryst11010039.
- [194] S. D. Stranks *et al.*, 'Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber', *Science*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, Oct. 2013, doi: 10.1126/science.1243982.
- [195] F. Gao, Y. Zhao, X. Zhang, and J. You, 'Recent Progresses on Defect Passivation toward Efficient Perovskite Solar Cells', *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 13, p. 1902650, Apr. 2020, doi: 10.1002/aenm.201902650.
- [196] B. Diouf, A. Muley, and R. Pode, 'Issues, Challenges, and Future Perspectives of Perovskites for Energy Conversion Applications', *Energies*, vol. 16, no. 18, p. 6498, Sep. 2023, doi: 10.3390/en16186498.
- [197] L. N. Quan, F. P. García De Arquer, R. P. Sabatini, and E. H. Sargent, 'Perovskites for Light Emission', *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 45, p. 1801996, Nov. 2018, doi: 10.1002/adma.201801996.
- [198] K. Han, J. Jin, B. Su, and Z. Xia, 'Molecular dimensionality and photoluminescence of hybrid metal halides', *Trends Chem.*, vol. 4, no. 11, pp. 1034–1044, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.trechm.2022.08.007.
- [199] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. Van Schilfgaarde, and A. Walsh, 'Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells', *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2584–2590, May 2014, doi: 10.1021/nl500390f.
- [200] W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, 'Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, p. 063903, Feb. 2014, doi: 10.1063/1.4864778.
- [201] S. D. Stranks, V. M. Burlakov, T. Leijtens, J. M. Ball, A. Goriely, and H. J. Snaith, 'Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States', *Phys. Rev. Appl.*, vol. 2, no. 3, p. 034007, Sep. 2014, doi: 10.1103/PhysRevApplied.2.034007.
- [202] A. Zakutayev *et al.*, 'Defect Tolerant Semiconductors for Solar Energy Conversion', *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1117–1125, Apr. 2014, doi: 10.1021/jz5001787.
- [203] T. Han, S. Tan, J. Xue, L. Meng, J. Lee, and Y. Yang, 'Interface and Defect Engineering for Metal Halide Perovskite Optoelectronic Devices', *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 47, p. 1803515, Nov. 2019, doi: 10.1002/adma.201803515.
- [204] Y. Kim *et al.*, 'Multicolored Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes', *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 7, pp. 1248–1254, Feb. 2015, doi: 10.1002/adma.201403751.
- [205] J. Burschka *et al.*, 'Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells', *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–319, Jul. 2013, doi: 10.1038/nature12340.

- [206]N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N.-G. Park, ‘Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 27, pp. 8696–8699, Jul. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04930.
- [207]S. Li *et al.*, ‘The Formation Mechanism of (001) Facet Dominated α -FAPbI₃ Film by Pseudohalide Ions for High-Performance Perovskite Solar Cells’, *Adv. Sci.*, vol. 10, no. 18, p. 2300056, Jun. 2023, doi: 10.1002/advs.202300056.
- [208]H. Cho *et al.*, ‘Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes’, *Science*, vol. 350, no. 6265, pp. 1222–1225, Dec. 2015, doi: 10.1126/science.aad1818.
- [209]N. K. Noel *et al.*, ‘Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites’, *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 9815–9821, Oct. 2014, doi: 10.1021/nn5036476.
- [210]J. Xu *et al.*, ‘Perovskite–fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes’, *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 7081, May 2015, doi: 10.1038/ncomms8081.
- [211]Y. Chih *et al.*, ‘NiO_x Electrode Interlayer and CH₃NH₂/CH₃NH₃PbBr₃ Interface Treatment to Markedly Advance Hybrid Perovskite-Based Light-Emitting Diodes’, *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 39, pp. 8687–8694, Oct. 2016, doi: 10.1002/adma.201602974.
- [212]N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, ‘Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution’, *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, Aug. 2014, doi: 10.1021/cr400544s.
- [213]M. Shono, K. Aburatani, M. Yanagisawa, K. Yoshikawa, and A. Shioi, ‘Periodic Alignment of Binary Droplets via a Microphase Separation of a Tripolymer Solution under Tubular Confinement’, *ACS Macro Lett.*, pp. 207–211, Jan. 2024, doi: 10.1021/acsmacrolett.3c00689.
- [214]Y. Chen, X. Zhong, Q. Yang, H. Chen, N. Hao, and S. Hu, ‘A perovskite-based electrochemiluminescence aptasensor for tetracycline screening’, *Luminescence*, vol. 39, no. 3, p. e4717, Mar. 2024, doi: 10.1002/bio.4717.
- [215]X. An *et al.*, ‘Ultrasensitive electrochemiluminescence sensor for the detection of synthetic cannabinoids based on perovskite as coreaction accelerator and light-scattering effects of photonic crystals’, *Anal. Chim. Acta*, vol. 1279, p. 341852, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.aca.2023.341852.
- [216]J. Wei, L. Chen, X. Cai, W. Lai, X. Chen, and Z. Cai, ‘2D mesoporous silica-confined CsPbBr₃ nanocrystals and N-doped graphene quantum dot: A self-enhanced quaternary composite structures for electrochemiluminescence analysis’, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 216, p. 114664, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.bios.2022.114664.
- [217]W.-X. Zhang, J.-S. Chen, X.-P. Liu, C.-J. Mao, and B.-K. Jin, ‘An electrochemiluminescent sensor based on hydrophilic CsPbBr₃/TDPA nanocrystals for sensitive detection of nitrobenzene’, *Sens. Diagn.*, vol. 2, no. 2, pp. 445–456, 2023, doi: 10.1039/D3SD00007A.

- [218] R. Sun *et al.*, ‘Highly Electrochemiluminescent Cs₄PbBr₆@CsPbBr₃ Perovskite Nanoacanthospheres and Their Application for Sensing Bisphenol A’, *Anal. Chem.*, vol. 94, no. 49, pp. 17142–17150, Dec. 2022, doi: 10.1021/acs.analchem.2c03494.
- [219] R.-R. Zhang *et al.*, ‘Ultrasensitive electrochemiluminescence sensor based on perovskite quantum dots coated with molecularly imprinted polymer for prometryn determination’, *Food Chem.*, vol. 370, p. 131353, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.131353.
- [220] X. Wang *et al.*, ‘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, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136992.
- [221] Y. Wang, T. Chen, C. Huang, Y. Wang, J. Wu, and B. Sun, ‘Electrochemically switchable electrochemiluminescent sensor constructed based on inorganic perovskite quantum dots synthesized with microwave irradiation’, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 867, p. 114181, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114181.
- [222] Y. Yue *et al.*, ‘Cyanuric Acid-Functionalized Perovskite Nanocrystals toward Low Interface Impedance, High Environmental Stability, and Superior Electrochemiluminescence’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 16, no. 6, pp. 7531–7542, Feb. 2024, doi: 10.1021/acsami.3c13936.
- [223] Y. Cao, Y. Zhou, Y. Lin, and J.-J. Zhu, ‘Hierarchical Metal–Organic Framework-Confined CsPbBr₃ Quantum Dots and Aminated Carbon Dots: A New Self-Sustaining Suprastructure for Electrochemiluminescence Bioanalysis’, *Anal. Chem.*, vol. 93, no. 3, pp. 1818–1825, Jan. 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.0c04717.
- [224] Y. Kong, B.-H. Zhang, Z.-H. Zeng, Y.-W. Zhang, and L. Niu, ‘Recent Advances in Electrochemiluminescence of Halide Perovskites’, *Chin. J. Anal. Chem.*, vol. 48, no. 2, pp. e20021–e20031, Feb. 2020, doi: 10.1016/S1872-2040(19)61218-1.
- [225] J. Xue *et al.*, ‘Efficient Solid-State Electrochemiluminescence from High-Quality Perovskite Quantum Dot Films’, *Anal. Chem.*, vol. 89, no. 16, pp. 8212–8216, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.7b02291.
- [226] Y. Cao, Z. Zhang, L. Li, J.-R. Zhang, and J.-J. Zhu, ‘An Improved Strategy for High-Quality Cesium Bismuth Bromine Perovskite Quantum Dots with Remarkable Electrochemiluminescence Activities’, *Anal. Chem.*, vol. 91, no. 13, pp. 8607–8614, Jul. 2019, doi: 10.1021/acs.analchem.9b01918.
- [227] Y. Liao *et al.*, ‘In-situ produced ascorbic acid as coreactant for an ultrasensitive solid-state tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) electrochemiluminescence aptasensor’, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, no. 12, pp. 4815–4818, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.bios.2011.04.019.
- [228] X.-Y. Wang, M.-X. Wu, and S.-N. Ding, ‘Anodic electrochemiluminescence from CsPbBr₃ perovskite quantum dots for an alkaline phosphatase assay’, *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 58, pp. 8099–8102, 2020, doi: 10.1039/D0CC03648J.
- [229] F. Prieto, B. A. Coles, and R. G. Compton, ‘Mechanistic Determination Using Arrays of Variable-Sized Channel Microband Electrodes: The Oxidation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution’, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 38, pp. 7442–7447, Sep. 1998, doi: 10.1021/jp982080n.

- [230] F. Takahashi and J. Jin, 'Self-quenching in the electrochemiluminescence of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ using ascorbic acid as co-reactant', *Luminescence*, vol. 23, no. 3, pp. 121–125, May 2008, doi: 10.1002/bio.1019.
- [231] C. Creutz, 'Complexities of ascorbate as a reducing agent', *Inorg. Chem.*, vol. 20, no. 12, pp. 4449–4452, Dec. 1981, doi: 10.1021/ic50226a088.
- [232] Y. Cao *et al.*, 'Size-selected and surface-passivated CsPbBr_3 perovskite nanocrystals for self-enhanced electrochemiluminescence in aqueous media', *Nanoscale*, vol. 12, no. 13, pp. 7321–7329, 2020, doi: 10.1039/D0NR00179A.
- [233] O. V. Reshetnyak and E. P. Koval'chuk, 'A possible scheme of electrochemiluminescence generation on platinum cathodes in aqueous solutions of peroxydisulfates', *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 5–6, pp. 465–469, 1998, doi: 10.1016/s0013-4686(97)00138-2.
- [234] H. Peng *et al.*, 'Cathodic electrochemiluminescence performance of all-inorganic perovskite CsPbBr_3 nanocrystals in an aqueous medium', *Electrochem. Commun.*, vol. 111, p. 106667, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.elecom.2020.106667.
- [235] Y. Zholudov, N. Lysak, D. Snizhko, O. Reshetniak, and 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, doi: 10.1039/D0AN00229A.

Додаток А. Дослідження ЕХЛ властивостей плівок, сформованих методом Ленгмюра-Блоджетт.

Додаток А.1. Приготування розчинів.

Приготування розчинів для нанесення розділяється на кілька етапів. Це пов'язано із тим, що в якості матричної речовини використовувався полімер, а, отже, його розчинення супроводжується як необхідністю підбору відповідних розчинників, так і необхідного часу для повного розчинення. Як відомо, розчинення полімерів супроводжується проміжним етапом набухання, тому цей процес варто розглядати як розчинення молекул розчинника вглиб молекул полімеру. Якість розчинення полімеру буде впливати на якість отриманих плівок та їх фізико-хімічні властивості (кількість іммобілізованого люмінофору, морфологія та рихлість плівки, проникність електрону крізь товщу плівки, тощо), тож нами було запропоновано приготувати окремі наважки полімеру та люмінофору у потрібній кількості для змішування в окремих пластикових пробірках через приготування первинного розчину та рознесення однакових аліквот до пробірок з подальшим висиханням. Отже, кількість полімеру для розчинення зменшувалась, він формував тонку плівку на стінках пробірки, що робило процес розчинення більш повним та швидким, а також стандартизував концентрацію матричної речовини та люмінофору в плівці, що неможливо досягти взяттям окремих наважок перед кожним циклом створення розчинів. Далі пластикові пробірки з кришкою та тонкою плівкою речовини в ньому будуть називатись фіксаналами (рис. А.1). Окремо варто зазначити, що розчини 9,10-дифенілантрацену є фотостабільними, як і його окремі сухі плівки в фіксаналах, а ось розчини рубрену є досить фотонестабільними, тому в сухому вигляді тонкі плівки можуть фотознебарвлюватись та втрачати свої люмінісцентні властивості. Через це розчини рубрену робились перед кожним окремим циклом нанесення, як і розчини HSt, бо притаманних для полімерів проблем із розчиненням для цієї

речовини не спостерігається. Детальний процес створення розчинів має наступні етапи:



Рисунок А.1. Приклад використаних фіксаналів в УФ світлі.

На першому етапі готують фіксанал 9,10-дифенілантрацену, вносять 13,2 мг 9,10-дифенілантрацену в скляну пробірку із притертим шліфом, додають 4 мл хлороформу, переносять 200 мкл отриманого розчину до пластикових пробірок із кришкою місткістю 200 мкл, висушують на повітрі.

На другому етапі готують фіксанал поліметилметакрилату, вносять 1,6 мг поліметилметакрилату в скляну пробірку із притертим шліфом, додають 10 мл хлороформу, вносять до ультразвукової ванни та обробляють ультразвуком потужністю 50 Вт та частотою 42 кГц протягом 1 хвилини в закритій пробірці, переносять 500 мкл отриманого розчину до пластикових пробірок із кришкою місткістю 2 мл, висушують на повітрі.

На третьому етапі готують первинний стандартний розчин 9,10-дифенілантрацену, вносять 200 мкл хлороформу до фіксаналу 9,10-дифенілантрацену, закривають кришку пластикової пробірки із розчином.

На четвертому етапі готують первинний стандартний розчин поліметилметакрилату, вносять 500 мкл хлороформу до фіксаналу

поліметилметакрилату, вносять отриманий розчин у пластиковій пробірці із закритою кришкою до ультразвукової ванни та обробляють ультразвуком потужністю 50 Вт та частотою 42 кГц протягом 1 хвилини.

На п'ятому етапі готують робочий розчин, вносять 1,40 мл хлороформу до скляної пробірки із притертим шліфом із кришкою, додають 500 мкл первинного стандартного розчину поліметилметакрилату, додають 100 мкл первинного стандартного розчину 9,10-дифенілантрацену, закривають кришкою скляну пробірку з отриманим розчином, вносять до ультразвукової ванни та обробляють ультразвуком потужністю 50 Вт та частотою 42 кГц протягом 1 хвилини, залишають на 5 хвилин у витяжній шафі.

Час та частота дії ультразвуку на розчини було визначено експериментально, тож такі параметри дають оптимальні результати за часом та якістю розчинення.

Для дослідження лінійності інтенсивності ЕХЛ та концентрації готувались стандартні розчини Ph_4BNa різної концентрації – $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для цього було приготовано 2,0 мл розчину Ph_4BNa концентрації 0,01 моль/л, з нього відібрали 100 мкл (0,1 мл) аліквоту й розвели до 1,0 мл. У такий спосіб було отримано два робочих розчини: 0,01 моль/л та 0,001 моль/л. Для створення концентрації $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л відбиралось 7,0 мкл розчину 0,001 моль/л до 7,0 мл фосфатного буферу. Для створення концентрації $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л відбиралось 63,5 мкл розчину 0,001 моль/л до попереднього розчину. Для створення концентрації $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л відбиралось 63,5 мкл розчину 0,01 моль/л до попереднього розчину. Для створення концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л відбиралось 700 мкл розчину 0,001 моль/л до попереднього розчину. Концентрації навмисно вказані з такою кількістю значущих чисел, бо вони являються орієнтовними. Робочі концентрації вказані у відповідних розділах. Кількість значущих чисел для об'ємів вказані відповідно до точності піпет–дозаторів.

Додаток А.2. Умови формування плівок у ванні Ленгмюра-Блоджетт.



Рисунок А.2. Ванна Ленгмюра-Блоджетт LT-103 (LB trough LT-103) від компанії Microtestmachines Co.

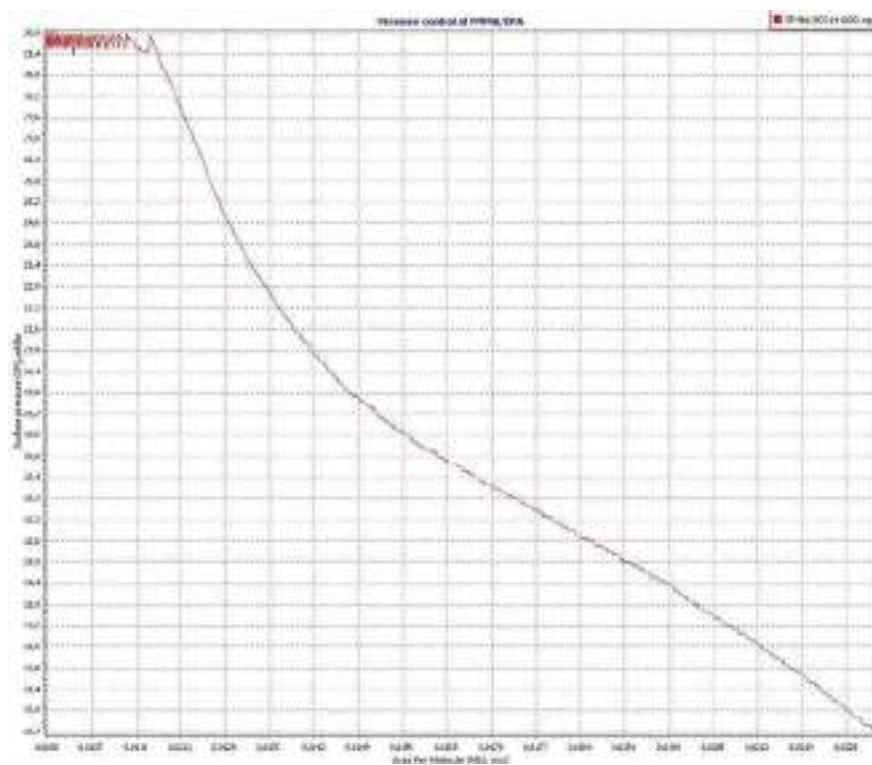


Рисунок А.3. Ізотерма стискання плівки ПММА та ДФА.

Якість плівок ЛБ напряду залежить від якості утвореного перед цим шаром Ленгмюра на водній поверхні. Тому вносити робочий розчин варто маленькими порціями, максимально охоплюючи усю вільну поверхню ванни та з деяким часом для релаксації утвореного шару. Робочий розчин вносився порціями у 50 мкл, які за 15 секунд краплинами наносились у різні випадкові частини ванни. Між кожними порціями робилась перерва в 30 секунд для релаксації плівки Ленгмюра та остаточного висихання від летючого розчинника (тож варто використовувати витяжну шафу або іншим чином видаляти насичене парами повітря над ванною). Настання найбільш стабільного стану плівки можна відстежувати за показами вагів Вільгельмі. За ними фіксують кінець нанесення плівки Ленгмюра: вносити порції перестають після настання значення поверхневого тиску в 15 мН/м після релаксації. Для стискання плівки до заданого робочого значення поверхневого тиску рухали рухомим бар'єром зі швидкістю 0,3 мм/с, кроком 5,0 мм, затримкою між кроками 10 секунд до досягнення значень поверхневого тиску 25 мН/м. Швидкість занурення ставилася або 0,020 мм/с, або 1,200 мм/с залежно від типу нанесення плівки. Глибина занурення діпера відповідала розміру електрода – 20 мм. Потім глибина занурення змінилась до 10 мм, так як частину поверхні було закрито захисною плівкою. Робочий тиск залежав від ізотерми для кожної системи. Для стеаринової кислоти й поліметилметакрилату робочим значенням тиску було 25 мН/м. Значення робочого тиску обрано по ізотермах стиснення плівки як середина кривої, що відповідає твердій фазі плівки на поверхні.



Рисунок А.4. Приклад колапсу плівки – кристалічні структури, які виникають після перевернення тиску колапсу.

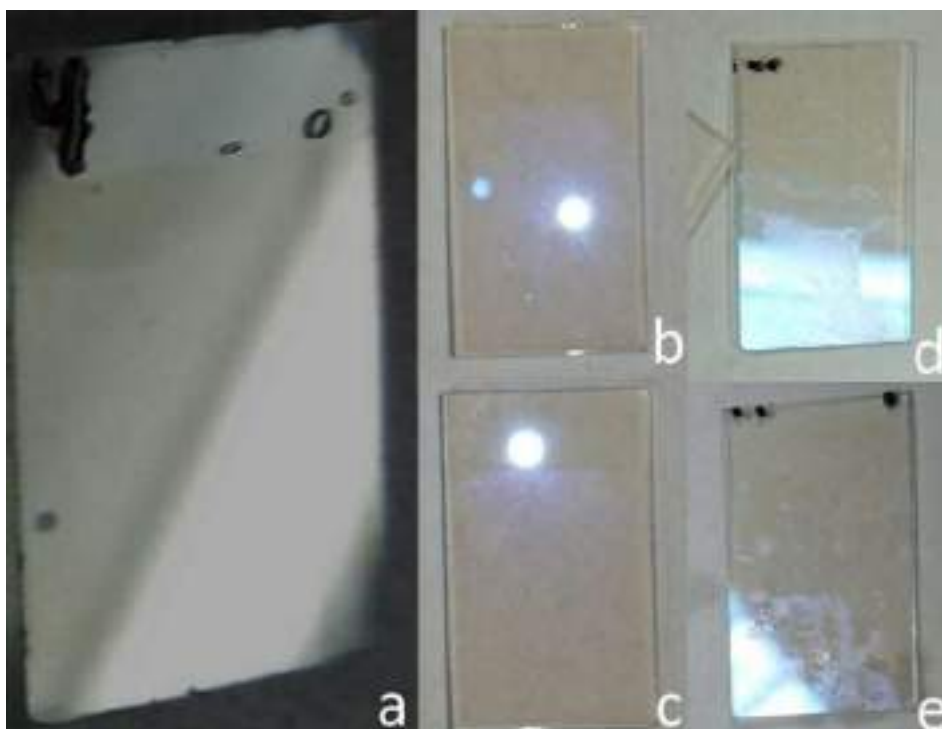


Рисунок А.5. Фотографії отриманих модифікованих електродів: а-с – фотографії електродів після нанесення плівки (а – плівка має коричневий відтінок, б – плівку видно за відблиском відображеного світла, с – межу плівки та електроду видно за відблиском); d-e – фотографії електродів після електролізу (плівку видно за відблиском світла від лампи).



Рисунок А.6. Електроди після нанесення зберігаються у пластиковому чохлах для фотозахисту. На електродах тефлонова стрічка для обмеження робочої поверхні (струмопровідна сторона до верху), під електродами м'яка підкладка (контактує із скляною частиною електрода).

Додаток А.3. Очищення електродів.

Електроди очищувались замочуванням у хлороформі, після дослідження їх атомно-силовою мікроскопією було виявлено, що цього недостатньо. Тому було виготовлено дистиляційну мийку, яка представляє собою екстрактор Сокслета – конічну колбу з розчином хлороформу на електричній пічці, приєднану до вертикального резервуару, у який по скляній трубці поступає газоподібний хлороформ, що охолоджується на мідному змійовику з водним охолодженням, електроди вставляються в змійовик и по залізного дроту рухаються в резервуарі, куди стікає рідкий хлороформ до досягнення деякого об'єму, а потім розчин хлороформу перетікає по другій скляній трубці зворотно в конічну колбу. Тобто, резервуар являє собою велику трубку із двома скляними трубочками для введення та виведення газоподібного та рідкого хлороформу відповідно, а кришка являє собою мідний змійовик із фторопластовою кришкою із залізним дротом та гачком

для приєднання тримачу електродів. Подібні дистиляційні мийки дають змогу очищувати електроди більш досконало.



Рисунок А.7. Дистиляційна мийка використаних електродів. Зліва процес очищення електродів (резервуар наповнений фторопластом задля економії об'єму хлороформу, електроди знаходяться у верхній частини резервуару в рухомій фторопластовій платформі). Справа процес очищення пластмасових пробірок із люмінофорами в УФ світлі.

Додаток А.4. Відомості щодо змочуваності поверхні сенсорів.

Додаткові зображення робочої установки, яка складається з камери та рухомої платформи для електроду, а також деякі фотографії отриманих крапель та їхня характеристика.



Рисунок А.8. Прилад для фотографування крапель для визначення крайового куту змочування – метод сидячої краплі.

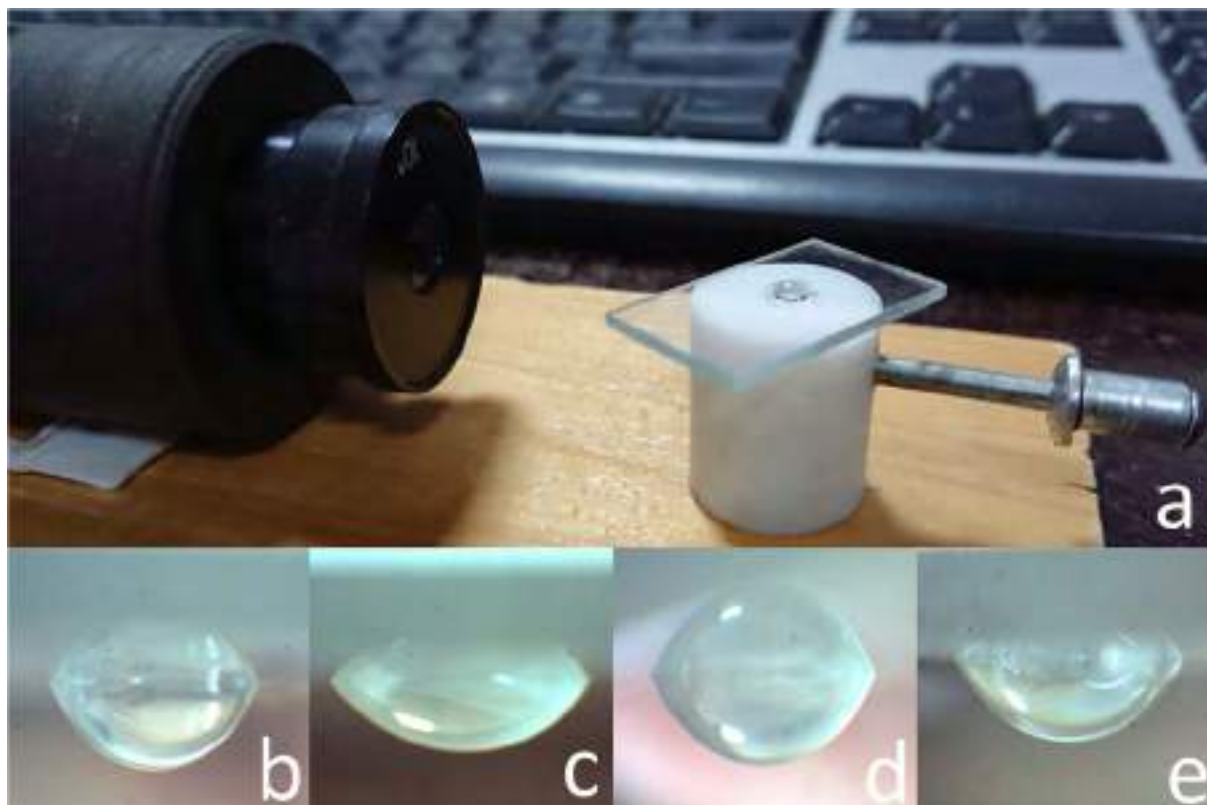


Рисунок А.9. Зображення робочої установки для зйомки крайового кута змочування (а) та результати фотографування крапель на шарі ІТО із різними

плівками (b-e): плівка ПММА Z-типу 54° (b) та X-типу 45° (c), плівка HSt Z-типу 55° (d) та X-типу 50° (e).

Додаток А.5. Відомості щодо фотолюмінісцентних властивостей сенсорів.

Додаткове зображення модульної установки для проведення спектральних досліджень та її принципова схема.

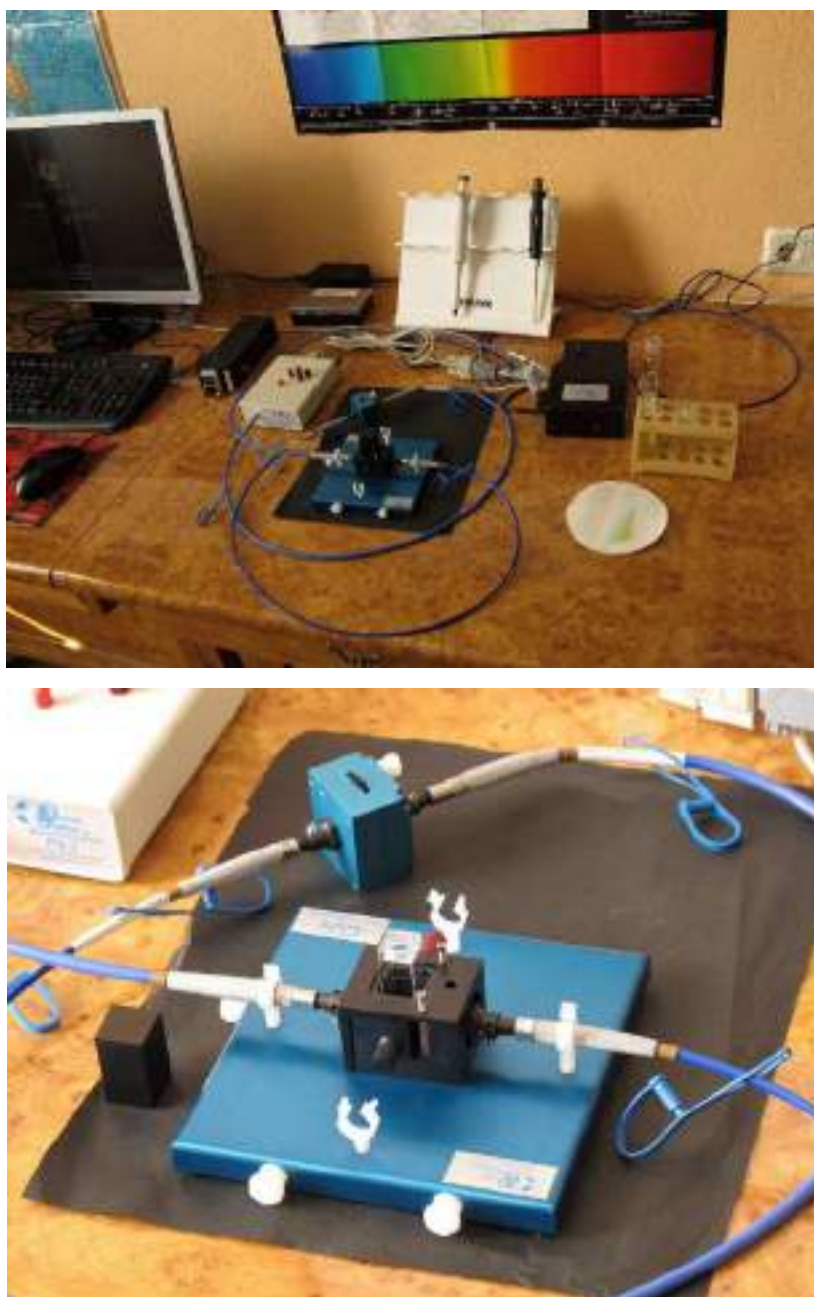


Рисунок А.10. Оптико–волоконного спектрометра Ocean Optics QE65000.

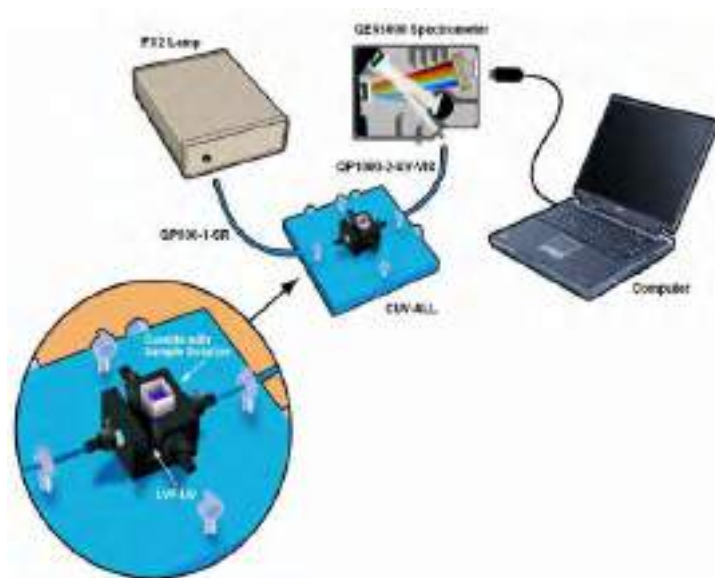


Рисунок А.11. Схема приладу для твердофазного флуоресцентного аналізу.
Замість PX2 Lamp знаходився лазер LSR405NL.

Додаток А.6. Відомості щодо морфології поверхні сенсорів.

Додаткове зображення атомно-силового мікроскопу та розширений набір АСМ знімків електродів різного складу та стану поверхні перед нанесенням.



Рисунок А.12. Атомно–силовий мікроскоп (AFM) NT–206,
Microtestmachines, Co.

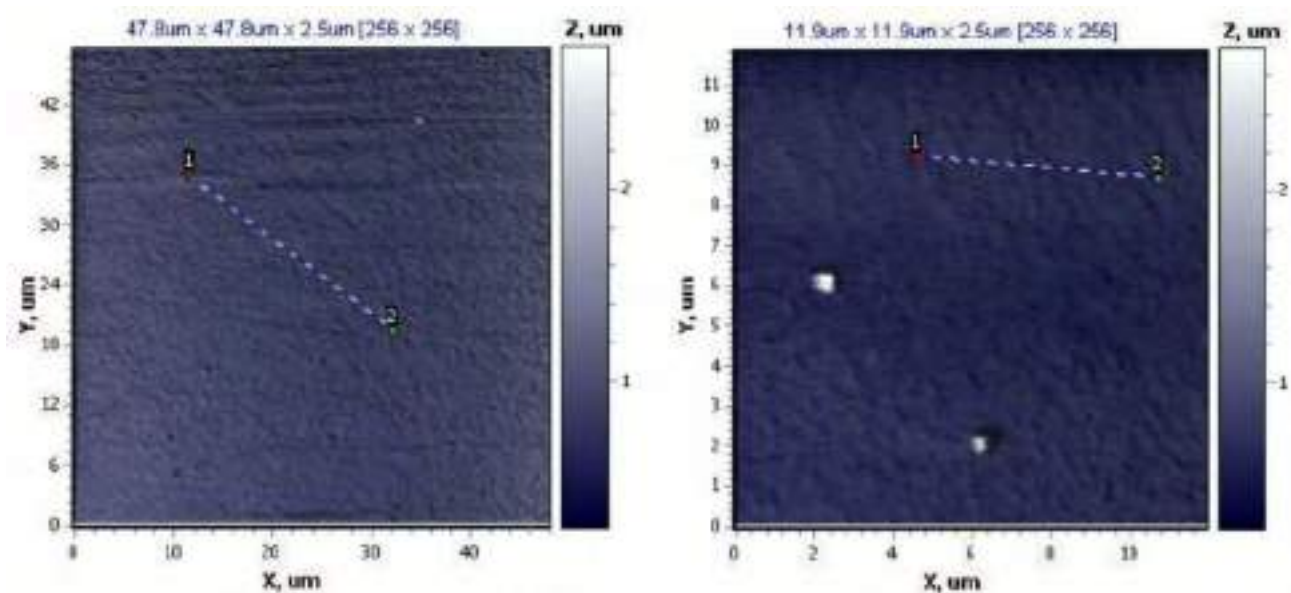


Рисунок А.13. Атомно–силовий знімок чистої поверхні старого електроду.

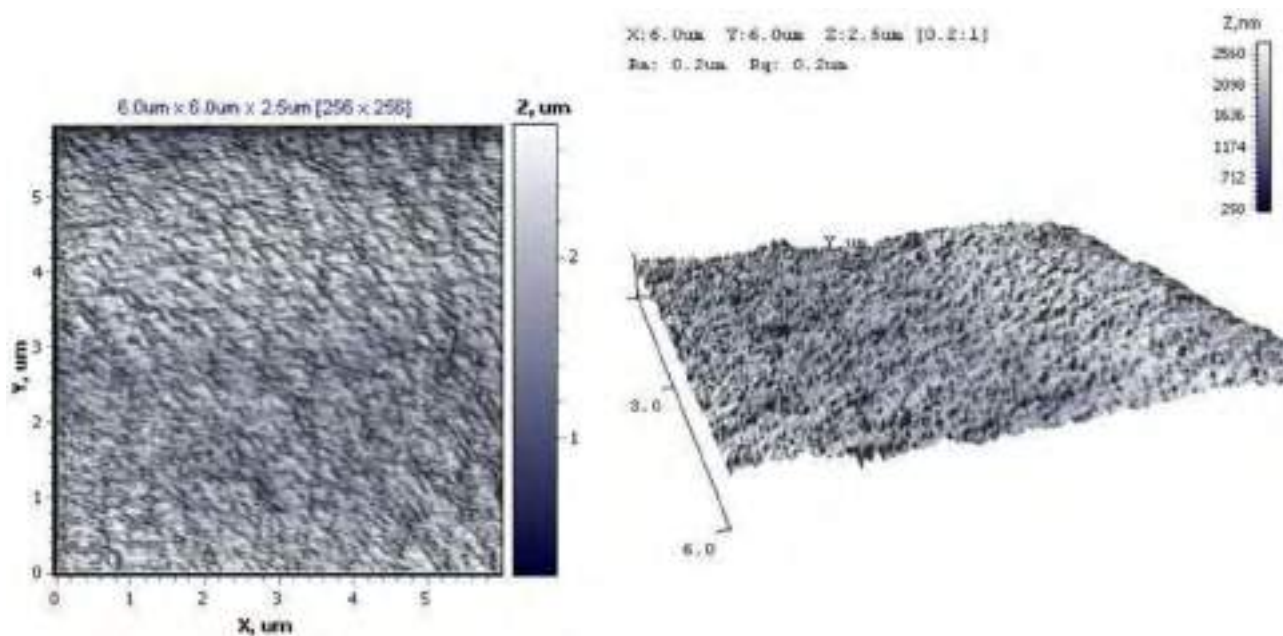
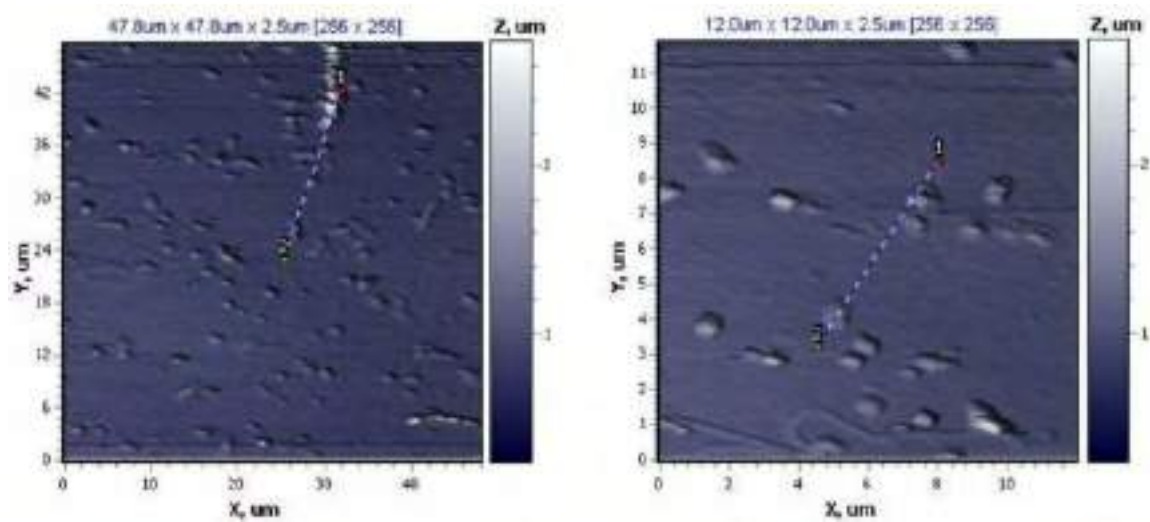


Рисунок А.14. Тримірна карта чистої поверхні старого електроду.



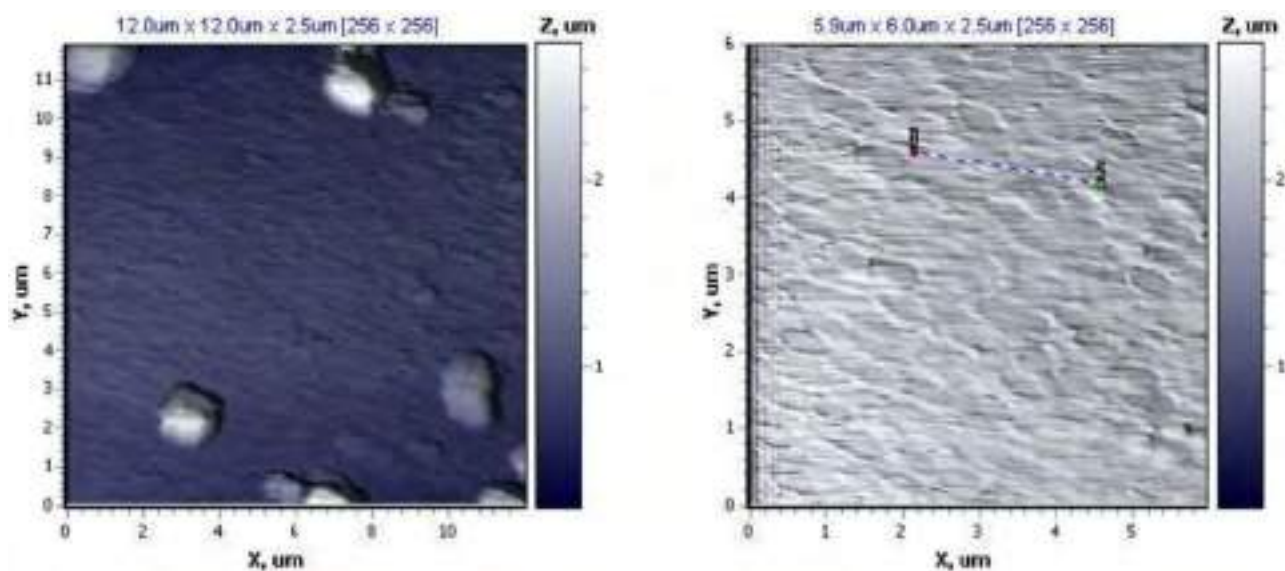


Рисунок А.15. Атомно–силовий знімок поверхні нового електроду з плівкою товщиною 1 шар Z типу.

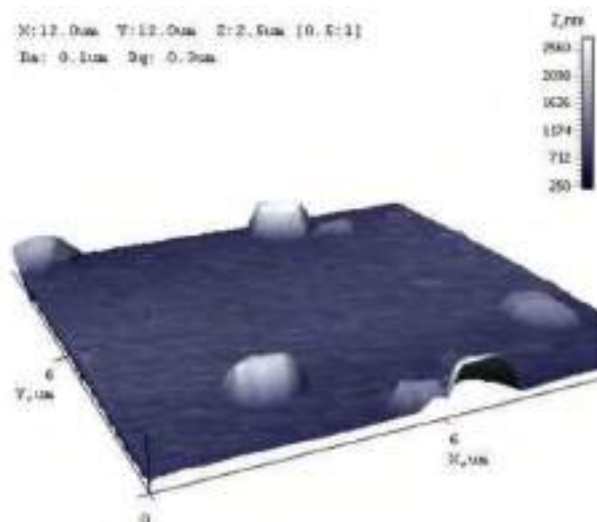
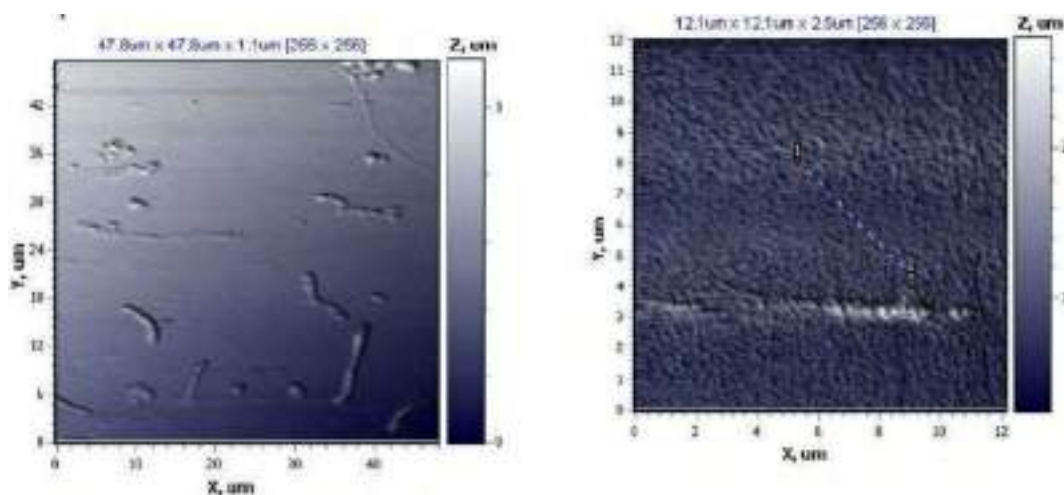


Рисунок А.16. Тримірна карта поверхні нового електроду з плівкою товщиною 1 шар Z типу. Великі кулі – залишки виробничого бруду, змивається водою.



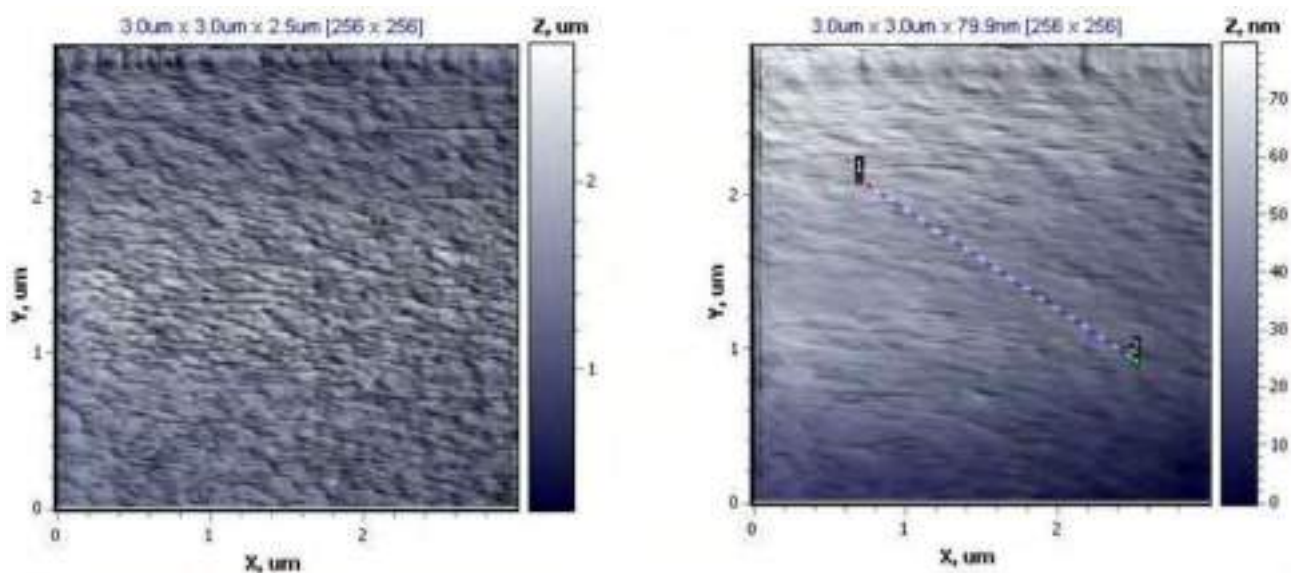
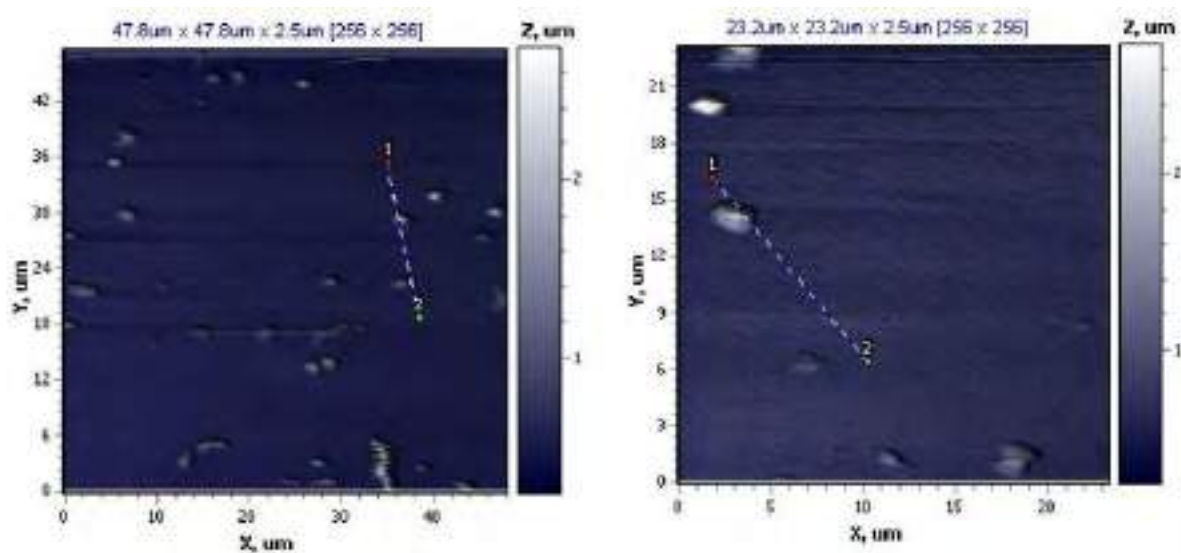


Рисунок А.17. Атомно–силовий знімок поверхні старого електроду з плівкою товщиною 1 шар Z типу.



Рисунок А.18. Тримірна карта поверхні старого електроду з плівкою товщиною 1 шар Z типу.



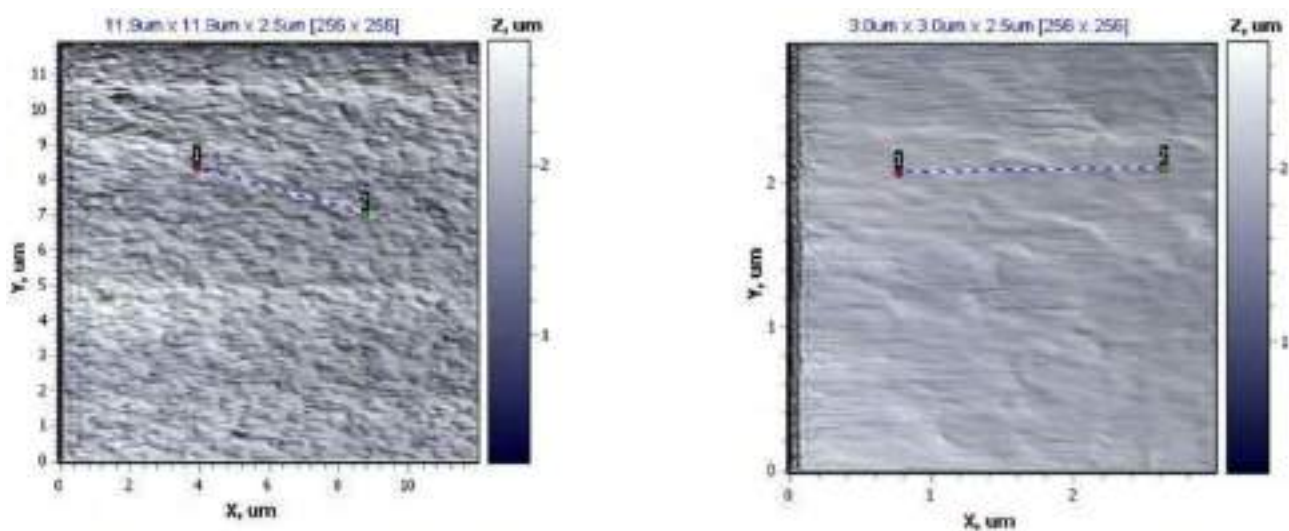


Рисунок А.19. Атомно–силовий знімок поверхні нового електроду з плівкою товщиною 2 шари Y типу.

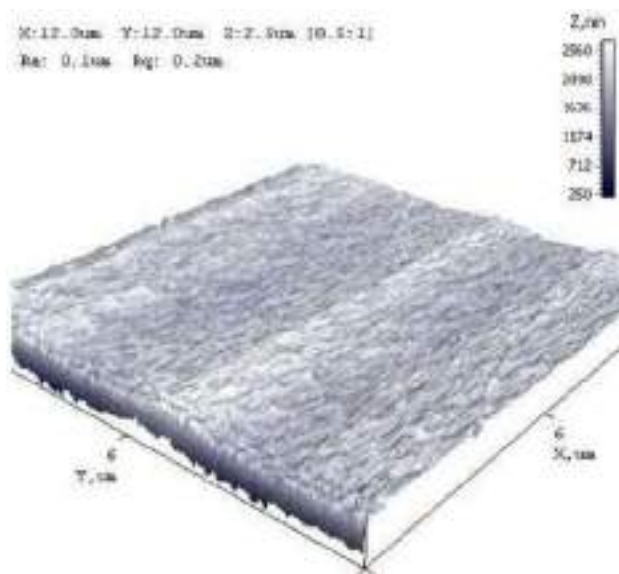
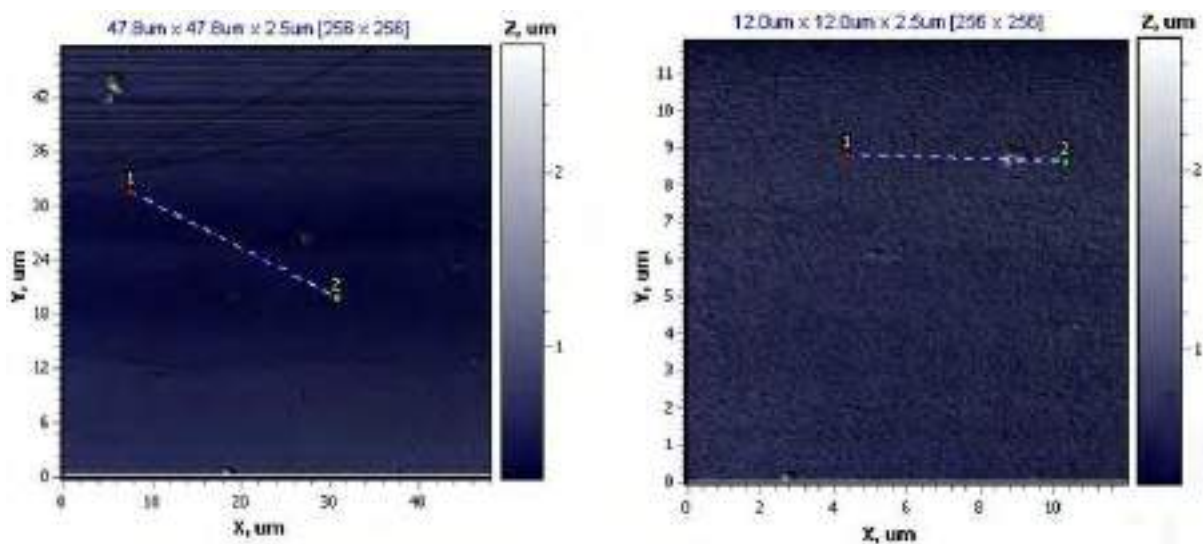


Рисунок А.20. Тримірна карта поверхні нового електроду з плівкою товщиною 2 шари Y типу.



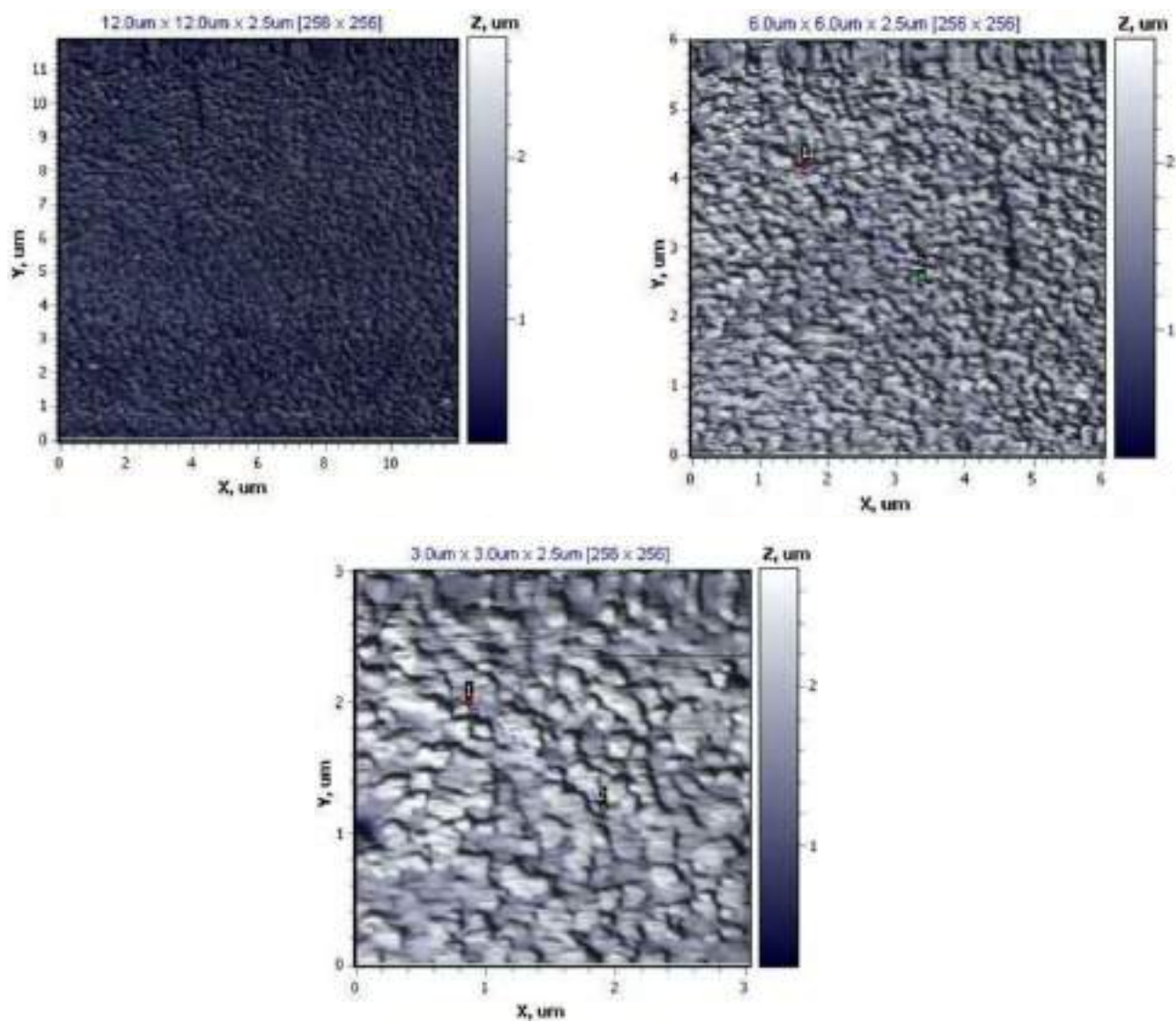
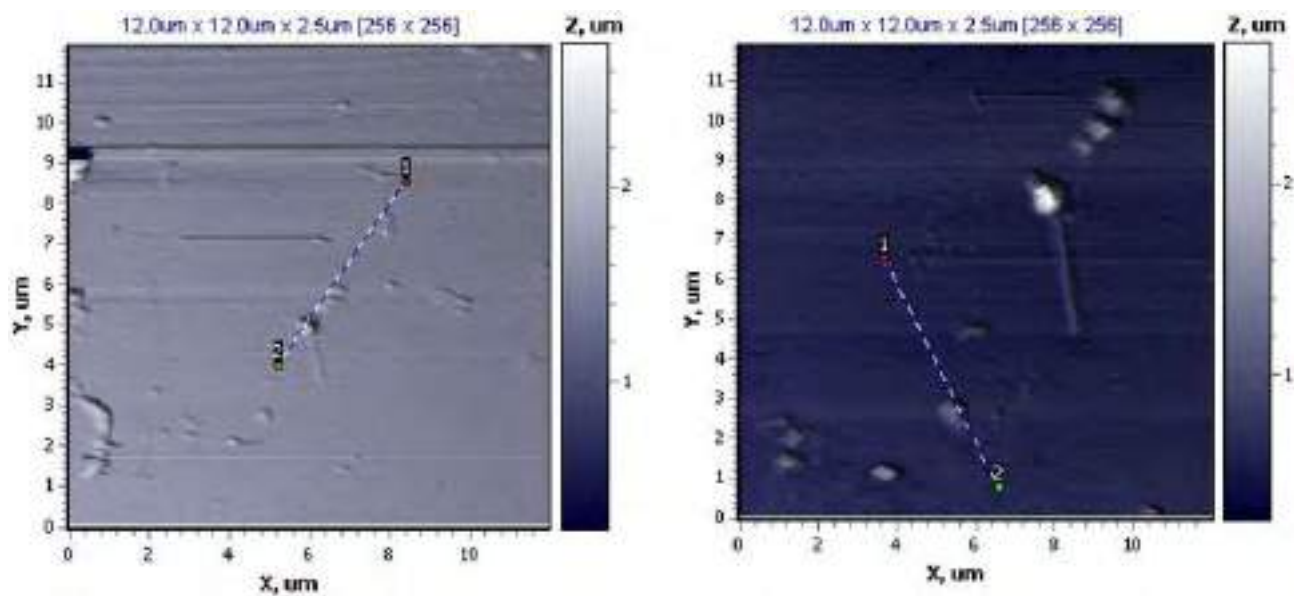


Рисунок А.21. Атомно–силовий знімок поверхні старого електроду з плівкою товщиною 2 шари Y типу.



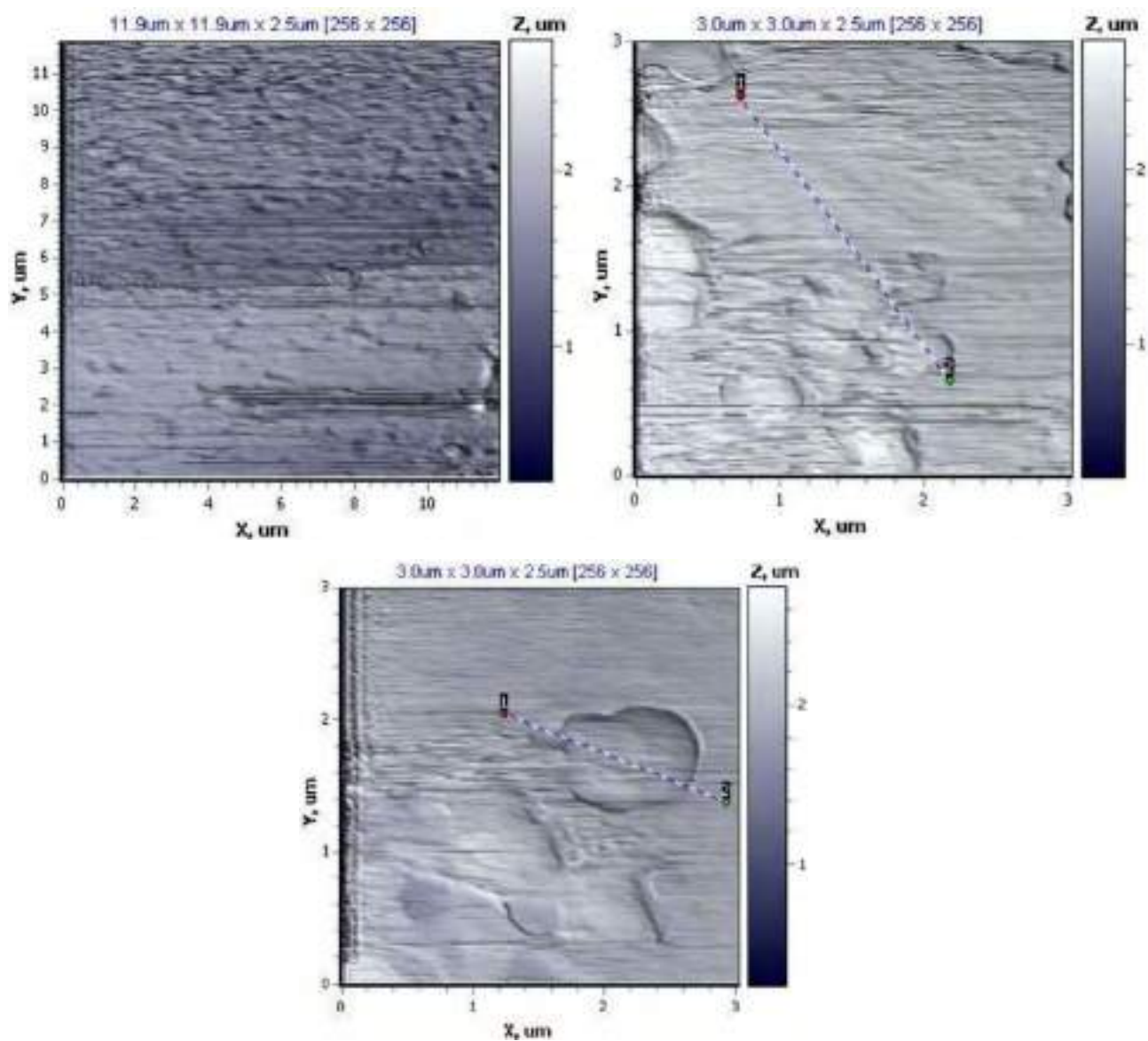
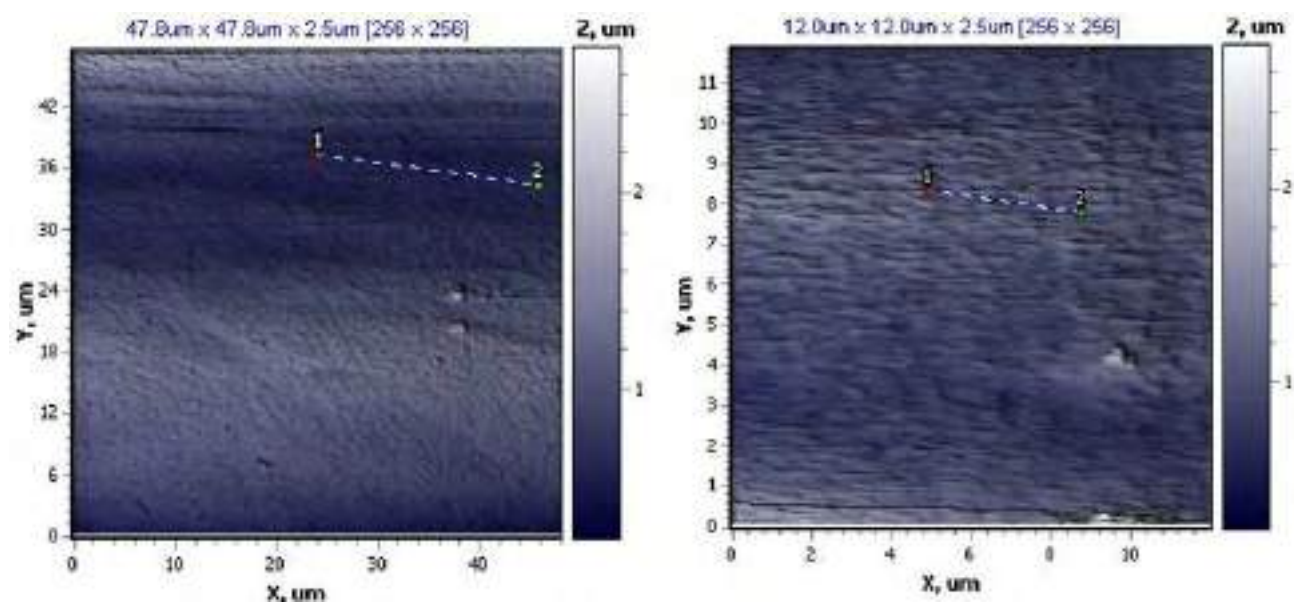


Рисунок А.22. Атомно–силовий знімок поверхні нового електроду з плівкою товщиною 3 шари YX типу.



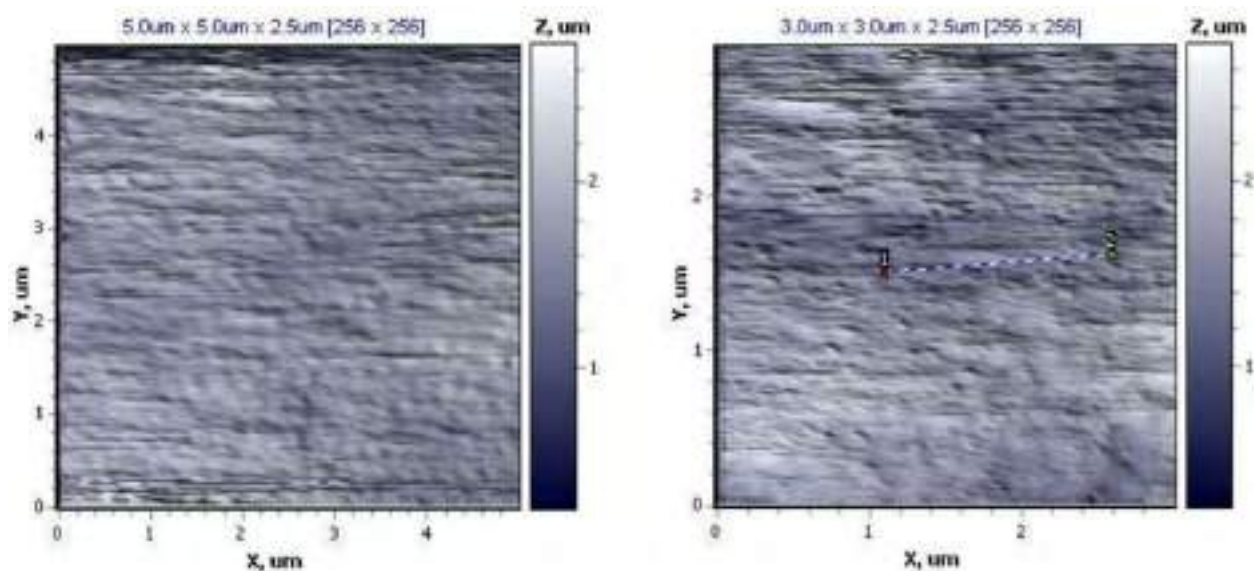


Рисунок А.23. Атомно–силовий знімок поверхні старого електроду з плівкою товщиною 3 шари YX типу.

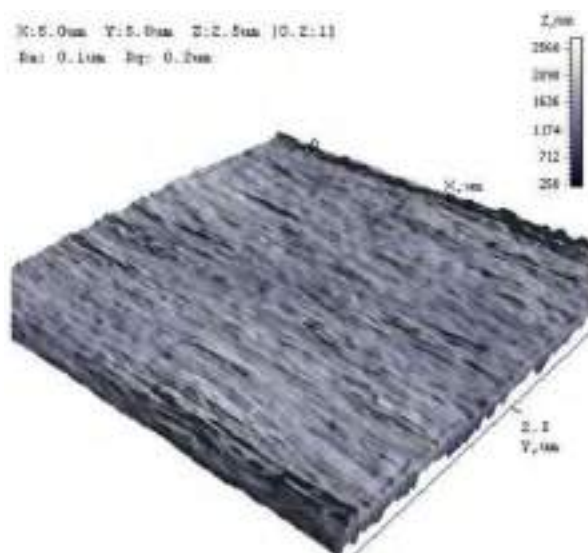
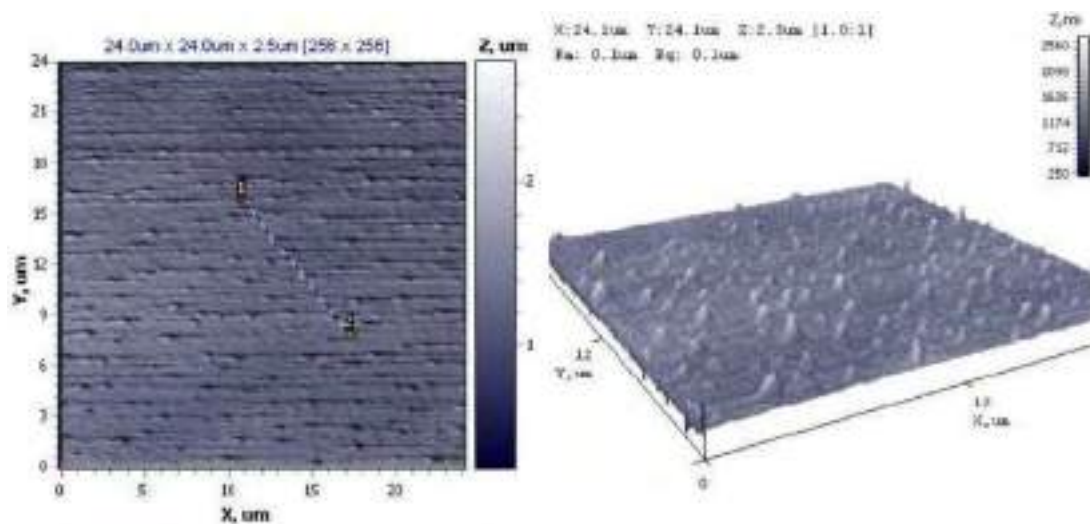


Рисунок А.24. Тримірна карта поверхні старого електроду з плівкою товщиною 3 шари YX типу.



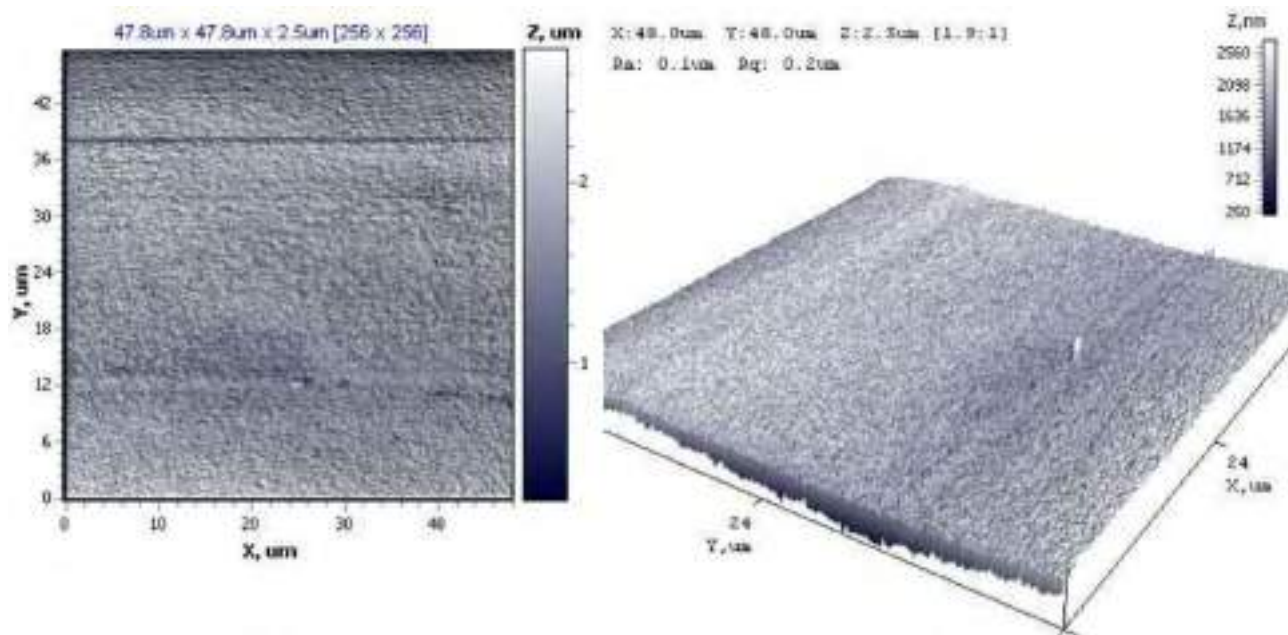


Рисунок А.25. Атомно–силовий знімок поверхні чистого електроду до (2 зверху) та після (2 знизу) промивання водою.

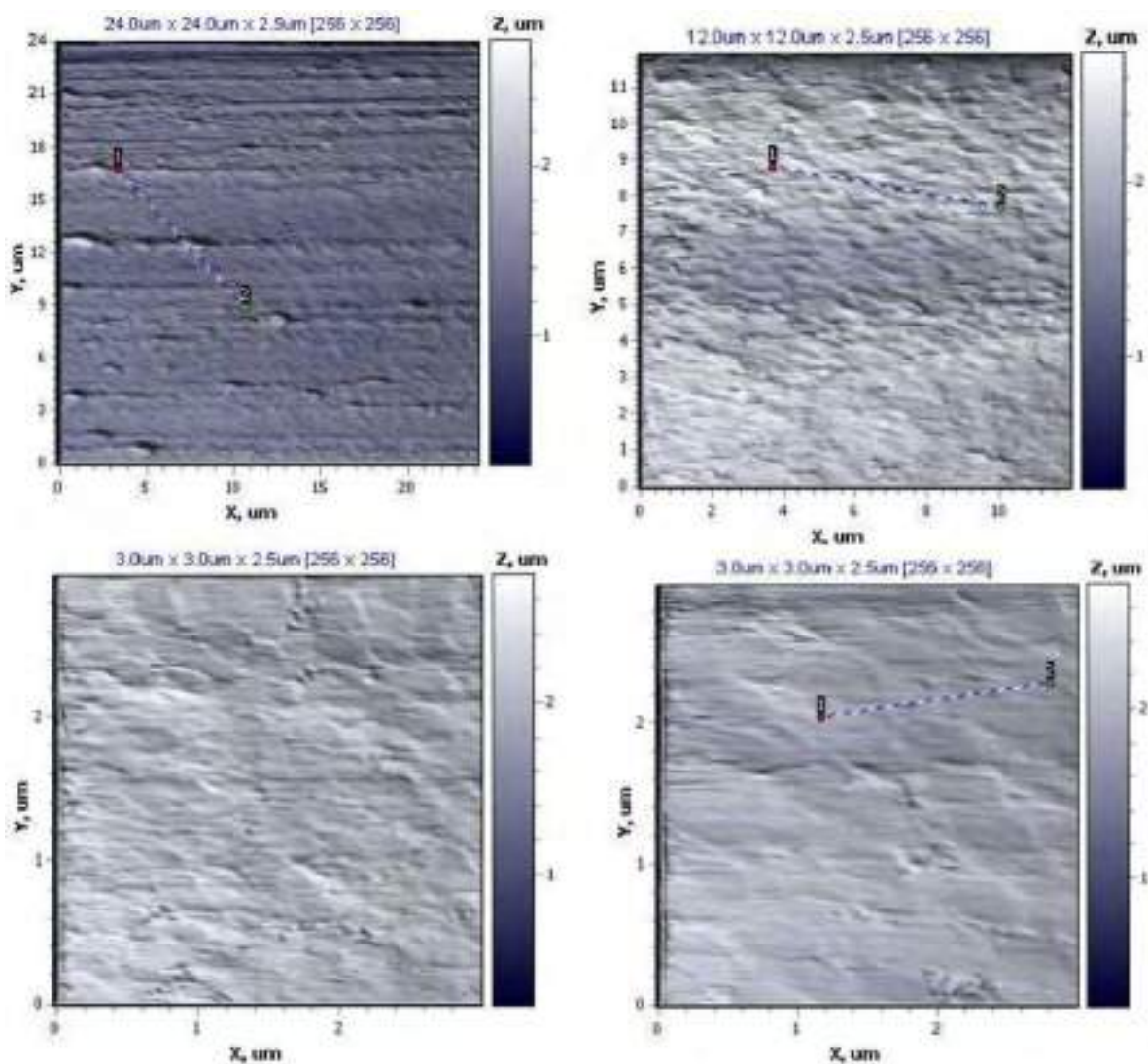


Рисунок А.26. Атомно–силовий знімок поверхні чистого електроду після промивання дистильованою водою.

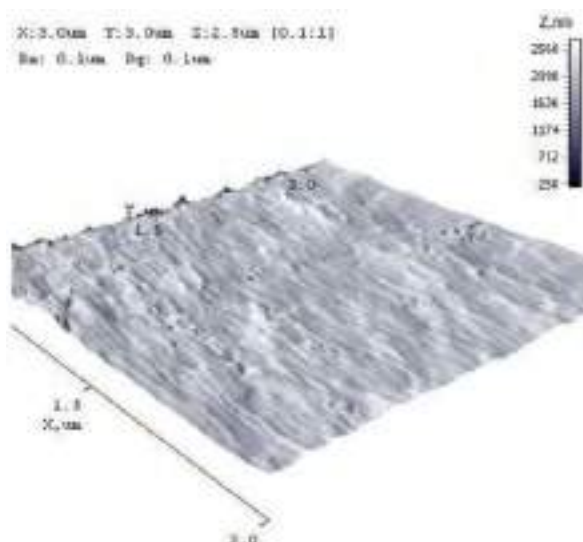


Рисунок А.27. Тримірна карта поверхні чистого електроду нового, після промивання дистильованою водою.

Додаток А.7. Відомості щодо оптимальних умов для ЕХЛ–аналізу

Додаткове зображення ЕХЛ-установки – комплексу «ЕЛАН–3D».

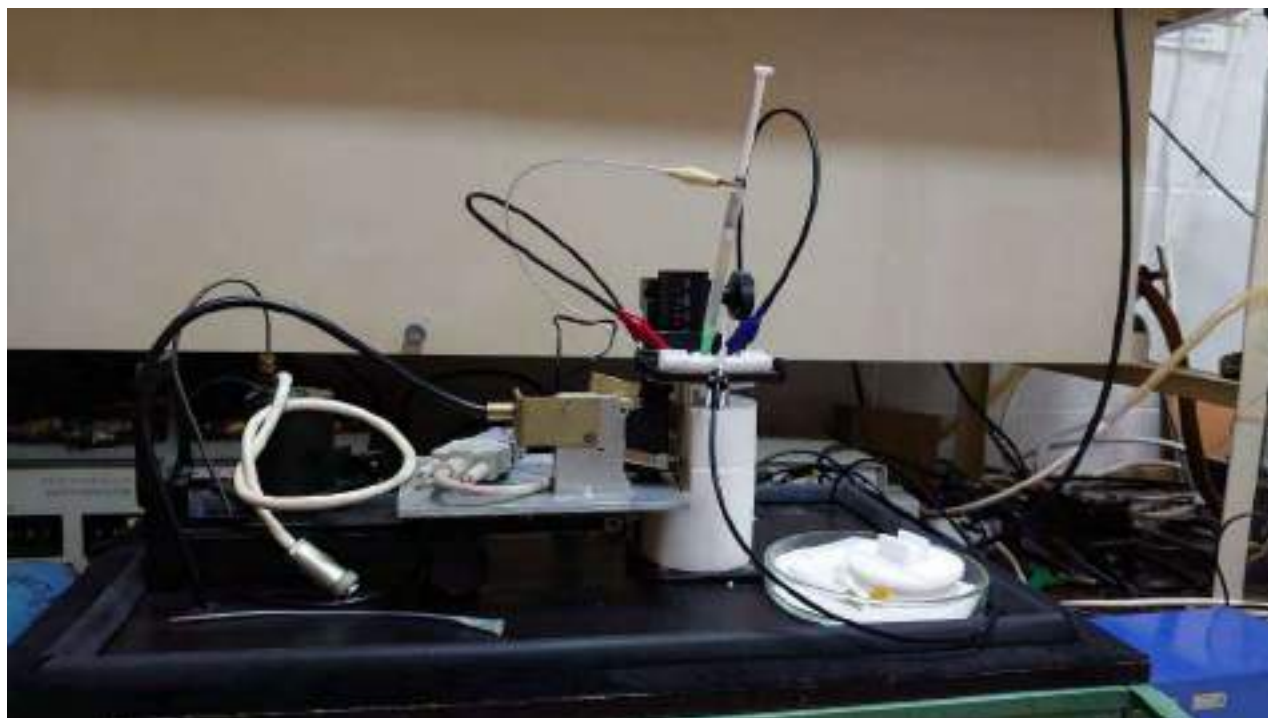


Рисунок А.28. Робоча установка для циклічної вольтамперометрії, суміщеної з фотоелектронним помножувачем для визначення ЕХЛ–сигналу.



Рисунок А.29. Електрохімічна комірка: спектрофотометрична комірка з розчином ДФА у воді, робочий електрод – сенсор на основі ІТО (зліва), протиелектрод – скловуглець (справа), електрод порівняння – хлоридсрібний (посередині); фотоелектронний помножувач із рухомою кареткою (у експерименті ставиться впритул до комірки у виїмку у фторопластовий тримач); газова трубочка для барботування (чорна в правій верхній частині).

Під час досліджень також виявлено певні особливості поведінки ТФБН як сореагента. Встановлено, що під час електролізу на поверхні електрода утворюється вторинна плівка продуктів окиснення, яка пасивує поверхню та спричиняє зниження струмів. У складі цієї плівки присутні люмінесцентні компоненти, що пояснює наявність ЕХЛ-сигналу навіть після тривалого електролізу. Електроліз Ph_4BNa призводить до утворення продуктів окиснення, які в присутності люмінофору у плівці виконують роль сенсibilізатора, передаючи енергію збудження люмінофору як більш ефективному емітеру, але при цьому сорбуються на поверхні та перешкоджають окисно-відновній реакції в розчині. ЕХЛ-сигнал у зоні високих потенціалів зумовлений переважно емісією продуктів окиснення Ph_4BNa . Це створює необхідність періодичного очищення поверхні

сенсора. Проте наявність проміжного полімерного шару ПММА/ДФА між електродною поверхнею та зоною утворення продуктів окиснення може сприяти спрощенню процедури очищення.

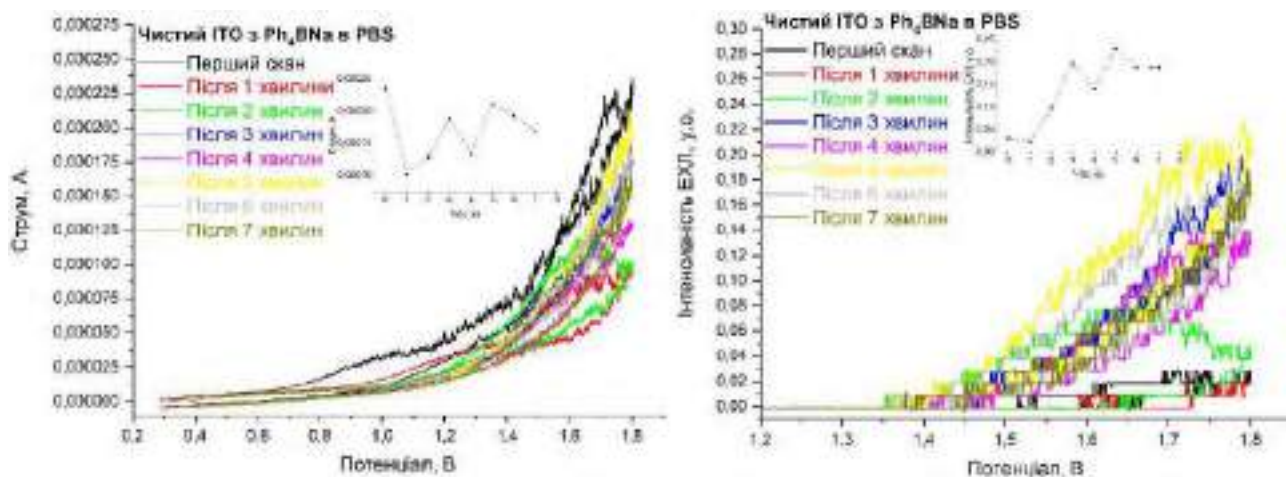


Рисунок А.30. Приклади ЦВАМ та ЕХЛ графіків електролізу ТФБН на чистому електроді.

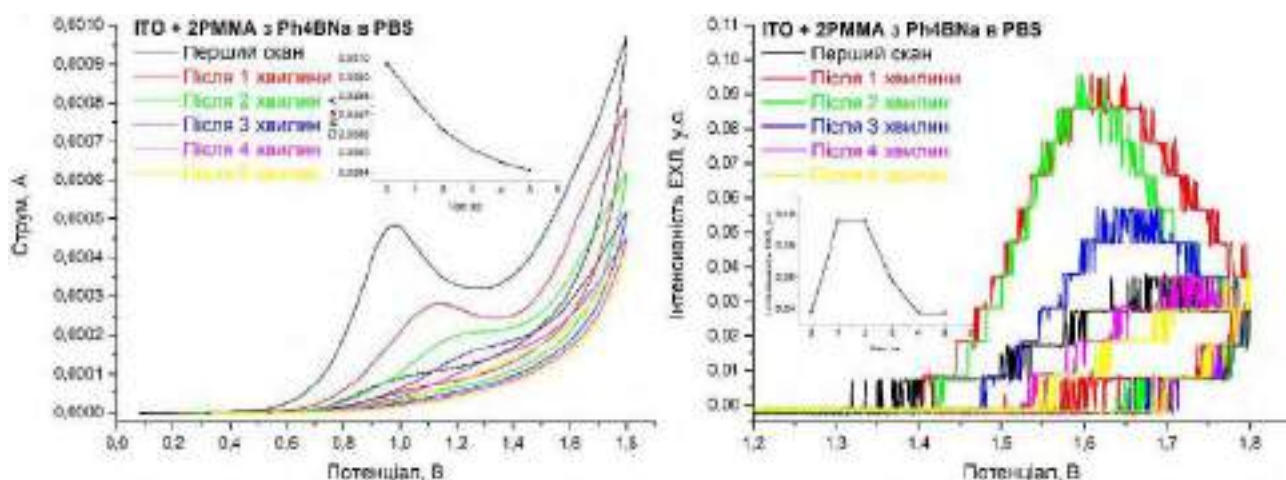


Рисунок А.31. Приклади ЦВАМ та ЕХЛ графіків електролізу ТФБН на електроді з плівкою ПММА 2Y типу.

Збудження люмінофору в плівці та доступність електронів значною мірою залежать від проникності плівки та орієнтації люмінофору на межі плівка-розчин. Форма та спектр ЕХЛ сигналу залежать від стану електродної поверхні та структури плівки. Також було досліджено ЕХЛ властивості різних типів плівок із

різними шарами. Для сенсорів, для яких було проведено сканування крайового куту змочування (таблиця 2.5), можна виділити наступні результати:

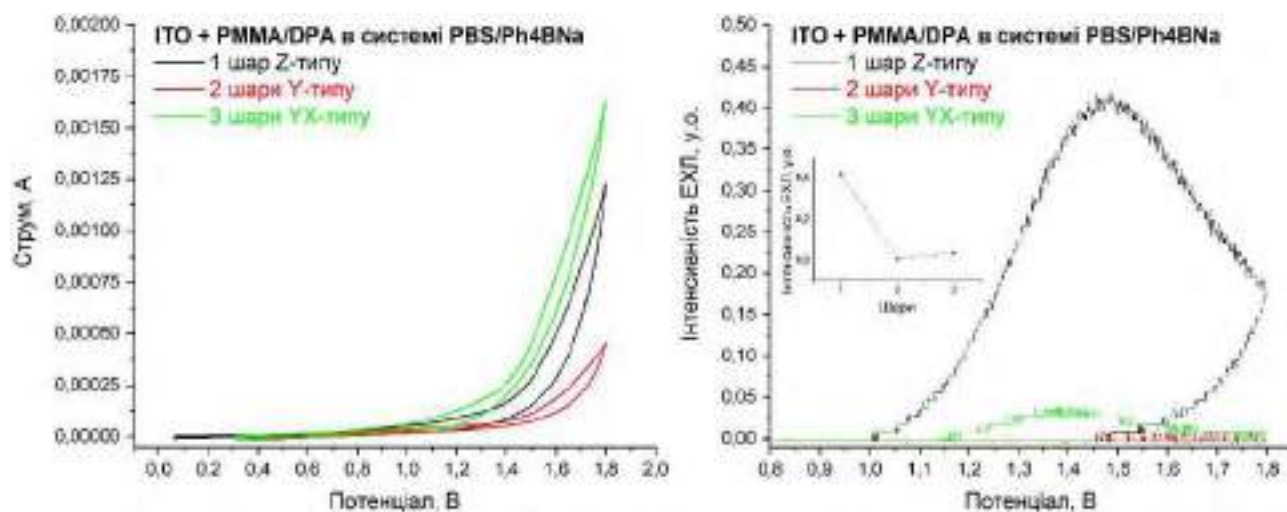


Рисунок А.32. Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері і сенсорів на основі ПММА/ДФА.

Порівняння нових та старих електродів показує, що нові електроди мають кращу провідну поверхню. Форма сигналу ЕХЛ має іншу форму, що може більш досконало показати електрохімічне перетворення ТФБН на поверхні електродів. Тож необхідно враховувати цей факт у подальших дослідженнях.

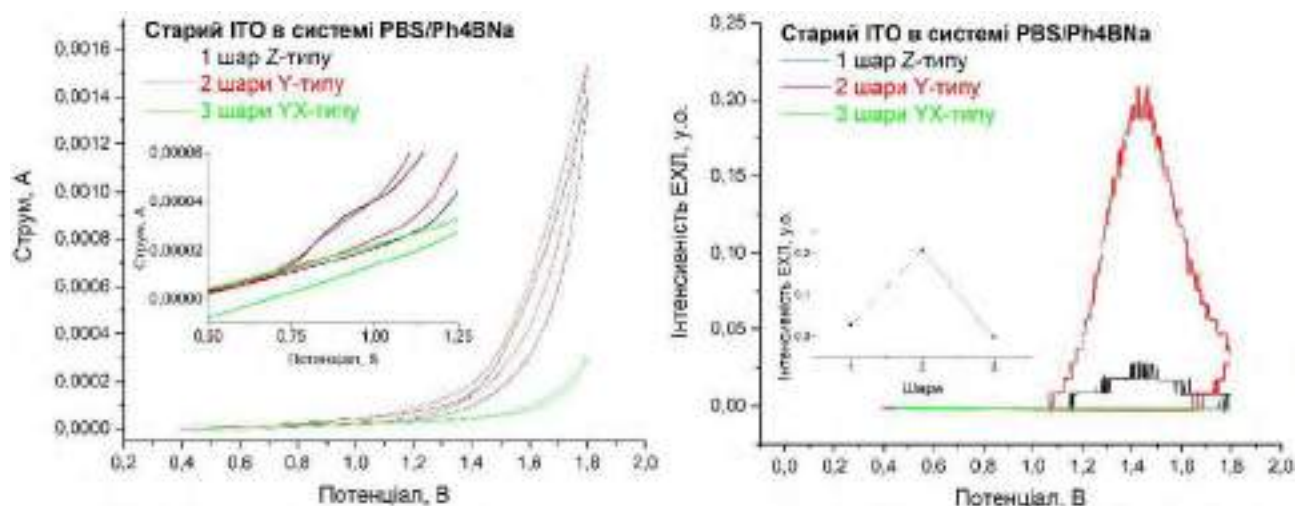


Рисунок А.33. Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері і сенсорів на основі ПММА/ДФА. Старі електроди.

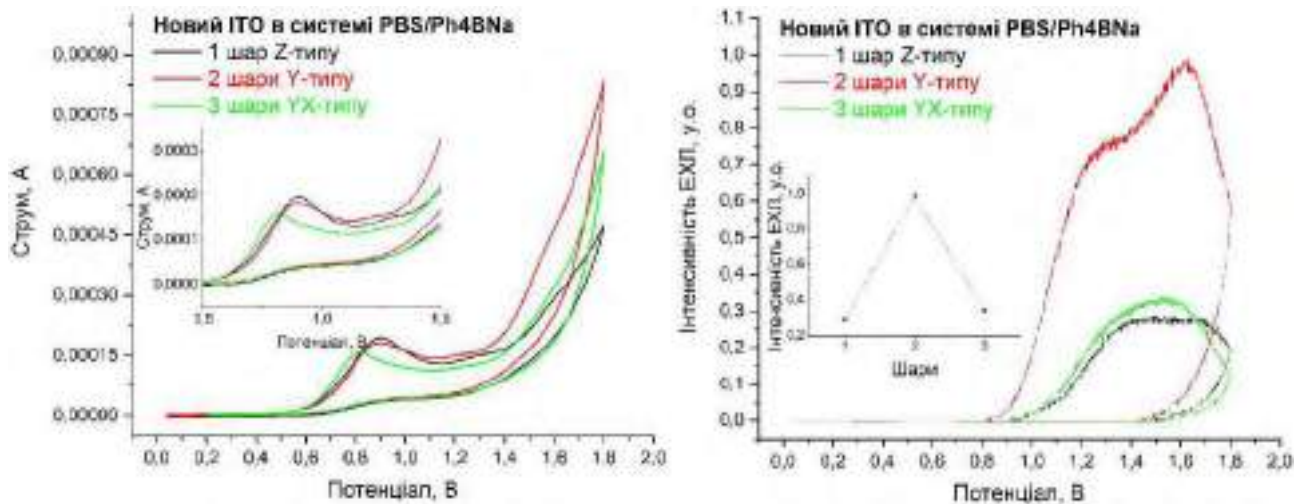


Рисунок А.34. Вольтамперограма і ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері і сенсорів на основі ПММА/ДФА. Нові електроди.

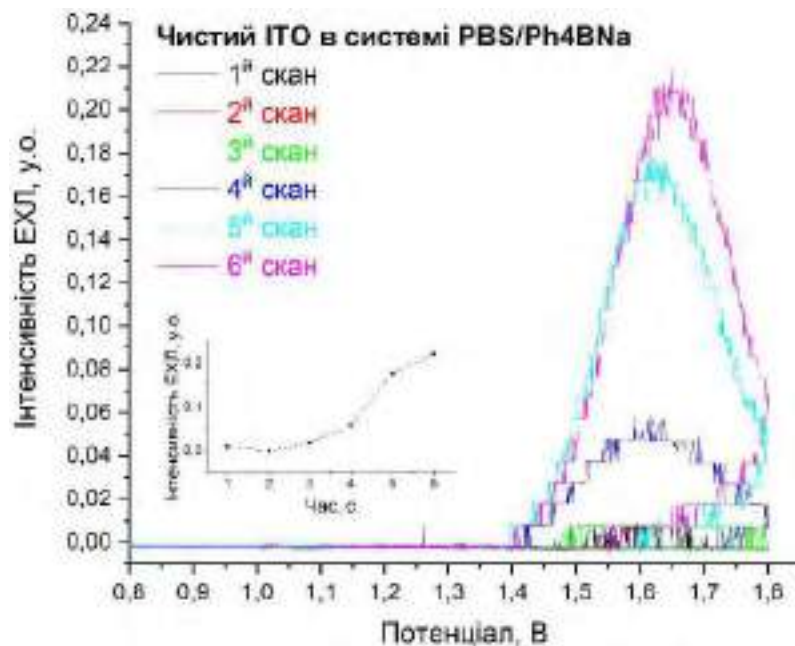


Рисунок А.35. ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері для абсолютно чистого і нового електроду.

З отриманих даних видно, що для старих електродів специфічна хвиля окиснення ТФБН помітна лише для плівок малої товщини (деталізовано на вкладеному графіку вольтамперограм). Для нових електродів ця хвиля спостерігається для всіх досліджених типів плівок. Чистий електрод також дає ЕХЛ-сигнал, оскільки, як зазначалось вище, електроліз ТФБН веде до утворення

люмінесцентних продуктів, які в присутності люмінофору передають енергію збудження та індуюють його емісію.

Після завершення вимірювань електроди було очищено та повторно модифіковано аналогічними плівками. Результати представлено нижче.

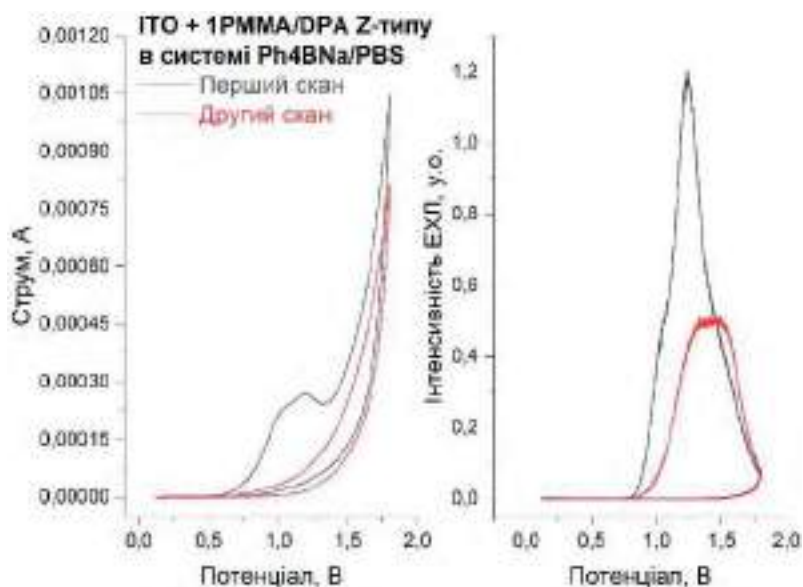


Рисунок А.36. Вольтамперограма та ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері для електроду з плівкою товщиною 1 шар Z типу.

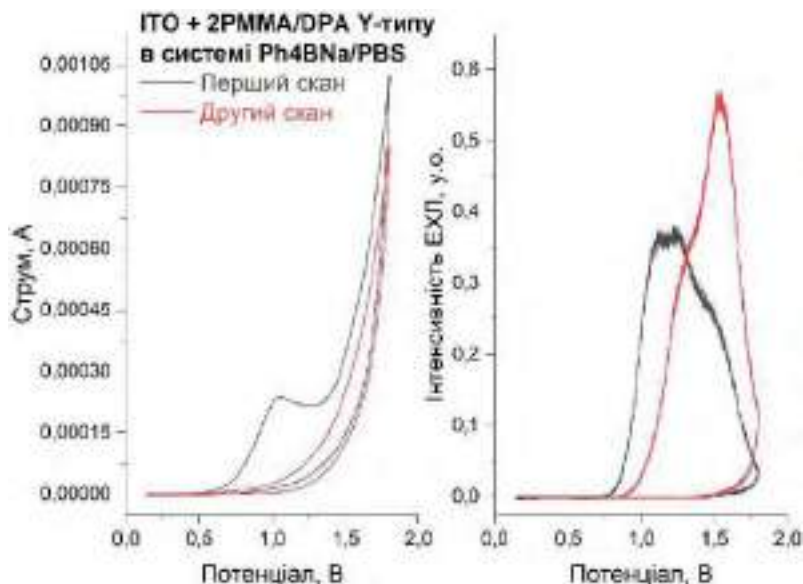


Рисунок А.37. Вольтамперограма та ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері для електроду з плівкою товщиною 2 шари Y типу.

Також проаналізовано один тип плівок на різних електродах. Плівки нанесено в один день з одного розчину та однієї плівки Ленгмюра.

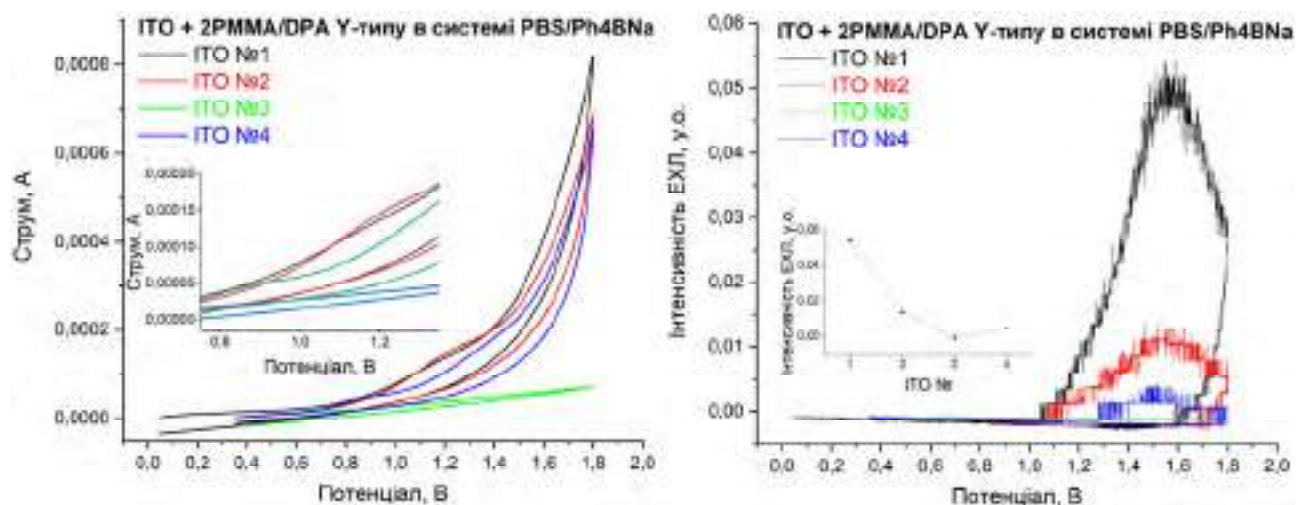


Рисунок А.38. Вольтамперограма та ЕХЛ–сигнал для ТФБН у фосфатному буфері для електродів з плівкою товщиною 2 шари Y типу.

Як видно, ЕХЛ-сигнал має різний характер для різних електродів. Послідовність нанесення плівок відображена в номері електрода. Це може свідчити про те, що хоча для роботи ванни Ленгмюра–Блоджетт необхідне певне значення поверхневого тиску, кількість речовини, перенесеної з поверхні води на підкладку, може залежати від порядку занурення. Проте ця гіпотеза не знайшла однозначного підтвердження. Для підвищення відтворюваності результатів методику приготування розчинів стандартизовано: полімер зважували у фіксованих кількостях у стандартних пластикових пробірках, розчиняли у 500 мкл хлороформу, герметизували фторопластовою плівкою, обробляли в ультразвуковій ванні протягом 180 с та одразу вносили до робочого розчину. На основі цієї методики було побудовано градувальні графіки.

Додаток А.8. Відомості аналітичних властивостей системи «ТФБН + ДФА»

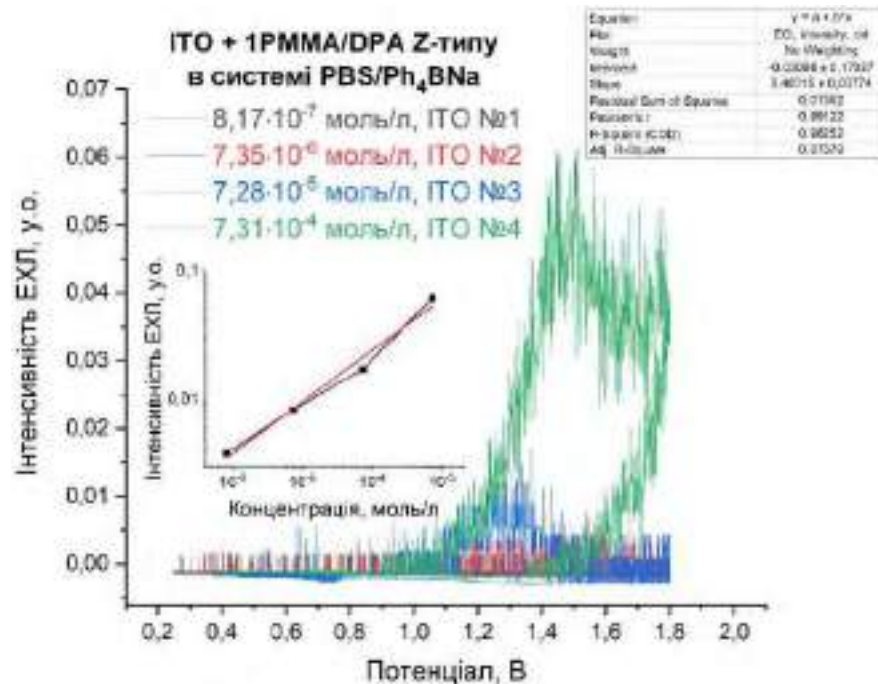


Рисунок А.39. Градувальний графік залежності інтенсивності світла від концентрації ТФБН в розчині для електроду з плівкою 1 Z типу (вкладений графік використовує логарифмічну шкалу).

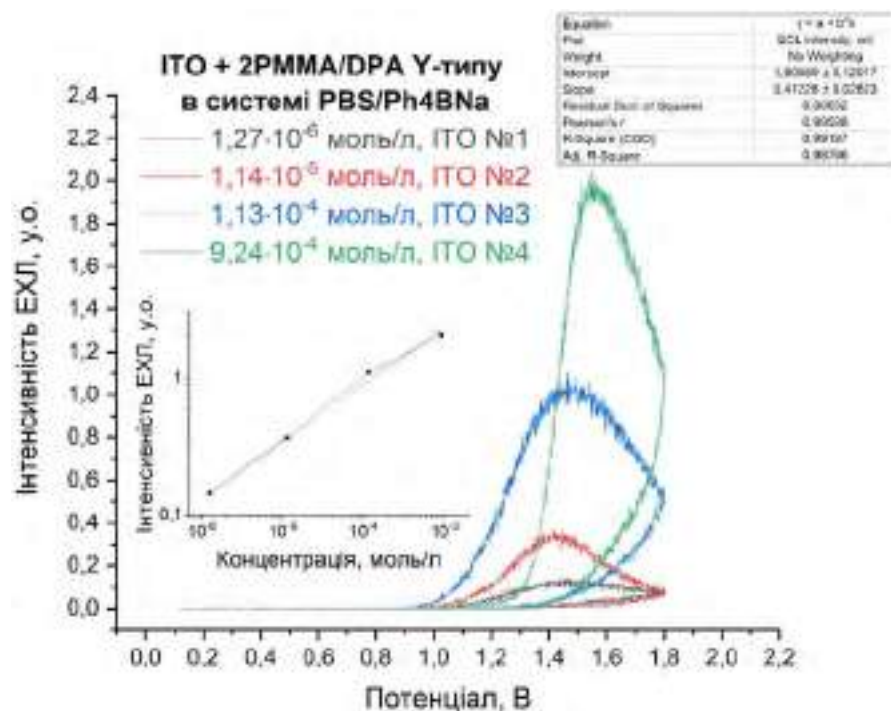


Рисунок А.40. Градувальний графік залежності інтенсивності світла від концентрації ТФБН в розчині для електроду з плівкою 2 Y типу (вкладений графік використовує логарифмічну шкалу).

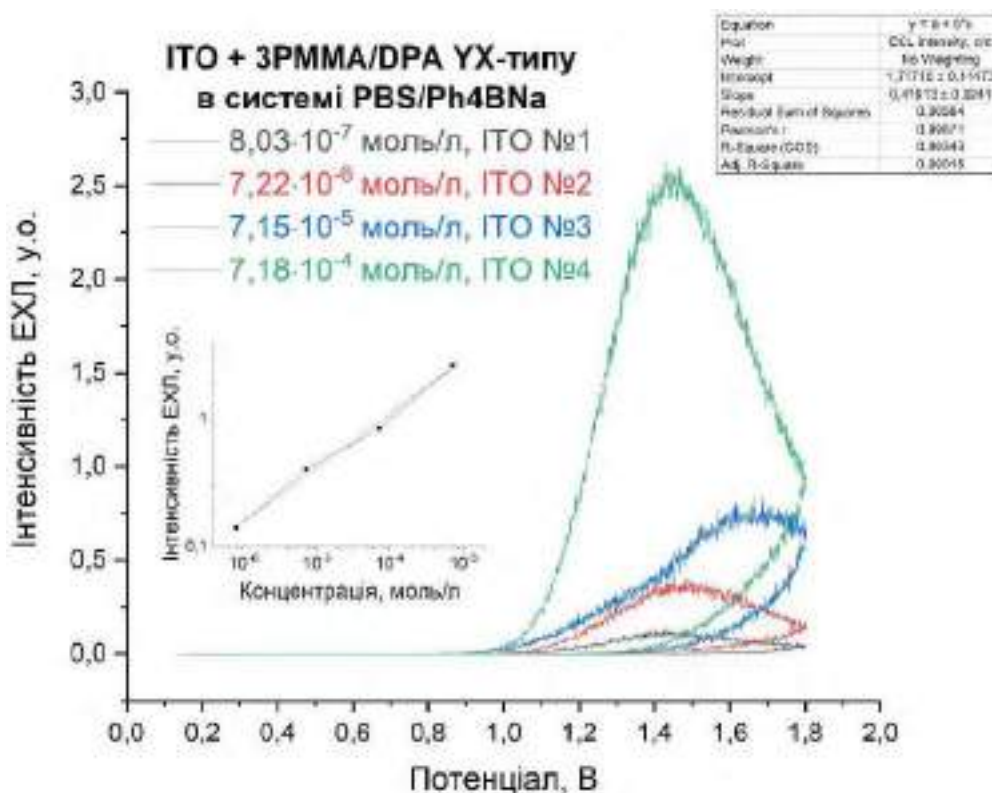


Рисунок А.41. Градувальний графік залежності інтенсивності світла від концентрації ТФБН в розчині для електроду з плівкою для 3 YX типу (вкладений графік використовує логарифмічну шкалу).

Додаток Б. Дослідження ЕХЛ властивостей лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур.

Додаток Б.1. Методики модифікації поверхні лазерною абляцією.

Для формування лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) на електродах використовували фемтосекундний лазерний комплекс Pharos (довжина хвилі – 1030 нм, тривалість імпульсу – 266 фс). Генерацію другої (515 нм) та третьої (355 нм) гармонік здійснювали за допомогою інтегрованого в оптичний тракт модулятора гармонік. Траєкторію променя просторово задавали за допомогою гальвосканера ScanCube14 у поєднанні з програмним забезпеченням LaserDesk. Потужність та просторову однорідність інтенсивності лазерного випромінювання контролювали за допомогою вимірювача потужності (Standa) та швидкодіючого фотодетектора. Сканування здійснювали за допомогою гальвосканувальної головки, керованої мікропроцесорним контролером. Фокусування пучка забезпечувала F-theta лінза з фокусною відстанню 10,5 см, яка підтримує стабільне фокусування незалежно від кута падіння, забезпечуючи рівномірну обробку площинних зразків. Електроди фіксували на тривісному моторизованому столі з координатною системою XYZ для точного позиціонування у фокальній площині. Параметри випромінювання (потужність, частота імпульсів тощо) задавалися програмно. Енергію імпульсів регулювали внутрішнім атенюатором, а стабільність інтенсивності контролювали вимірювачем потужності та фотодетектором. Перед скануванням пучок проходив через поляризаційний модулятор ($\lambda/2$) та оптичний експандер.

Додаток Б.2. Приготування розчинів

Для досліджень готували низку робочих розчинів. Розчин полівінілбутиралу (ПВБ) отримували шляхом розчинення 10 мг ПВБ в 1 мл етанолу у пластиковій

пробірці об'ємом 1,5 мл. Розчин дифенілантрацену (ДФА) готували в пробірці на 200 мкл, додаючи 20 мкл етанолу. Для приготування початкового робочого розчину до розчину ДФА додавали 57 мкл ПВБ в етанолі. Робочий розчин для нанесення отримували змішуванням 10 мкл цього розчину з 130,6 мкл етанолу у новій пробірці об'ємом 200 мкл. Концентрація люмінофору на мономер становила 5 %; інші концентрації готували шляхом зміни об'єму етанолу в суміші: 7,5 % – 87 мкл, 3,5 % – 195 мкл, відповідно, 5 % – 130 мкл. На електрод наносили 8 мкл розчину методом центрифугування при 2 000 об/хв. В електрохімічну комірку вносили по три порції фосфатного буфера (ФБ) об'ємом 990 мкл, після чого додавали 30 мкл розчину тетрафенілборату натрію (ТФБН), приготованого розчиненням 3,4 мг ТФБН в 1 мл ФБ (концентрація $9,94 \times 10^{-3}$ моль/л). Для приготування ФБ у рівних пропорціях змішували 0,2 М моно- та дигідрофосфатів. Для приготування 0,1 М розчину брали наважки 7,0976 г Na_2HPO_4 та 7,8003 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у колби на 250 мл, розчиняли та змішували в рівних об'ємах.

Розчин комплексу дихлоротрис(1,10-фенантролін)рутенію (II) $\text{Ru}(\text{phen})$ готували в етанолі: до пластикової пробірки об'ємом 1,5 мл додавали 50 мкл розчинника. Початковий розчин отримували шляхом змішування 20 мкл розчину $\text{Ru}(\text{phen})$ з 57 мкл розчину ПВБ в етанолі (об'єм пробірки – 200 мкл). Робочий розчин для нанесення готували додаванням 10 мкл цієї суміші до 130,6 мкл етанолу. На електрод наносили 8 мкл розчину методом центрифугування при 2 000 об/хв. В електрохімічну комірку вводили три порції ФБ по 1 мл та 5,7 мкл трипропіламіну (ТПА).

Додаток Б.3. Фотомікроскопія отриманих електродів з ЛППС та після нанесення плівок ДФА.

Зображення фотомікроскопії електродів з ЛППС.

Рисунок Б.1. Электрод 1, GC-2

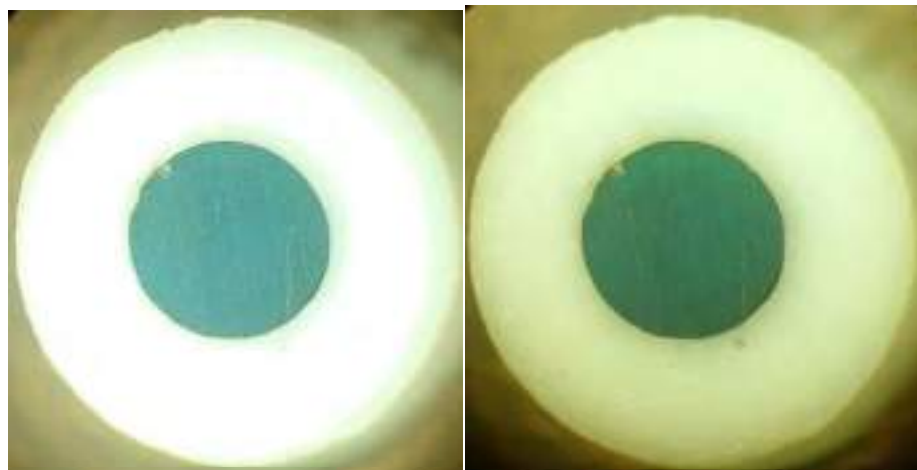


Рисунок Б.2. Электрод 2, UV_GC



Рисунок Б.3. Электрод 3, 515 GC

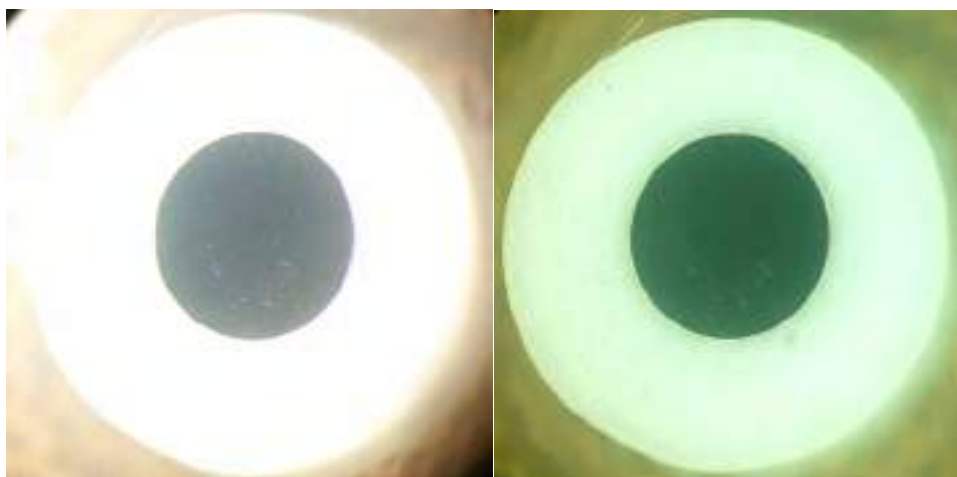


Рисунок Б.4. Электрод 4, 266 GC

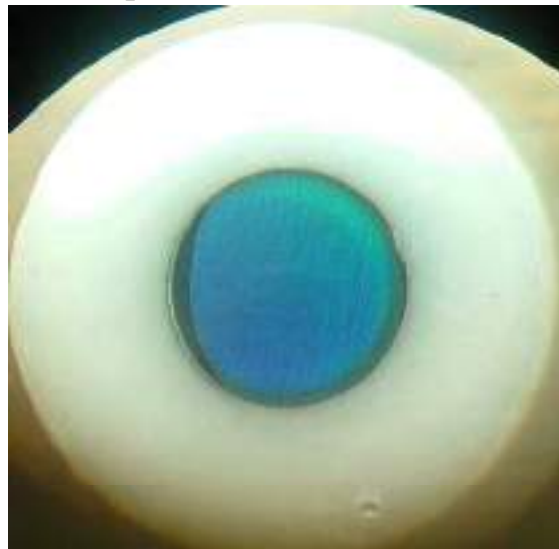
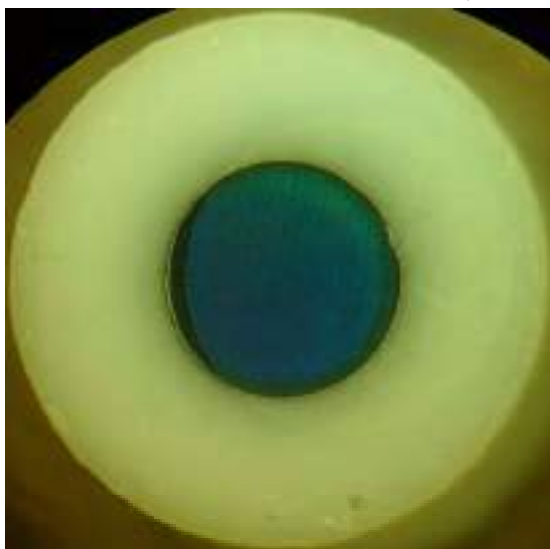


Рисунок Б.5. 5, GC



Рисунок Б.6. Электрод 6, SS4

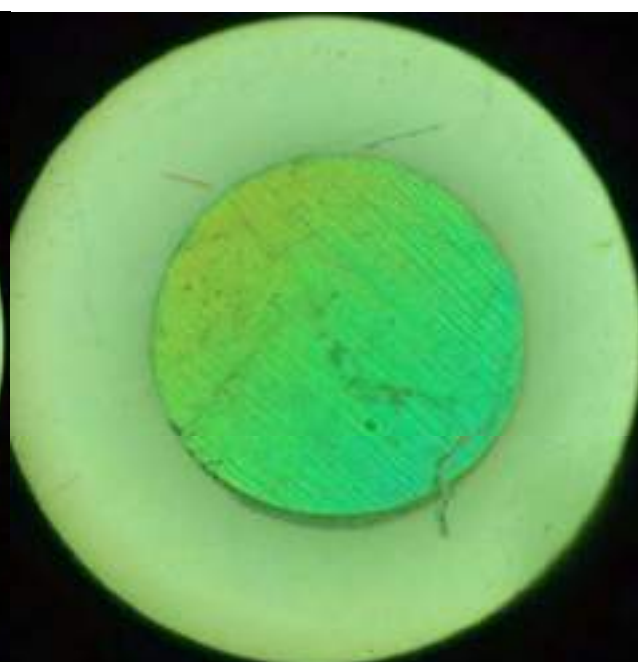
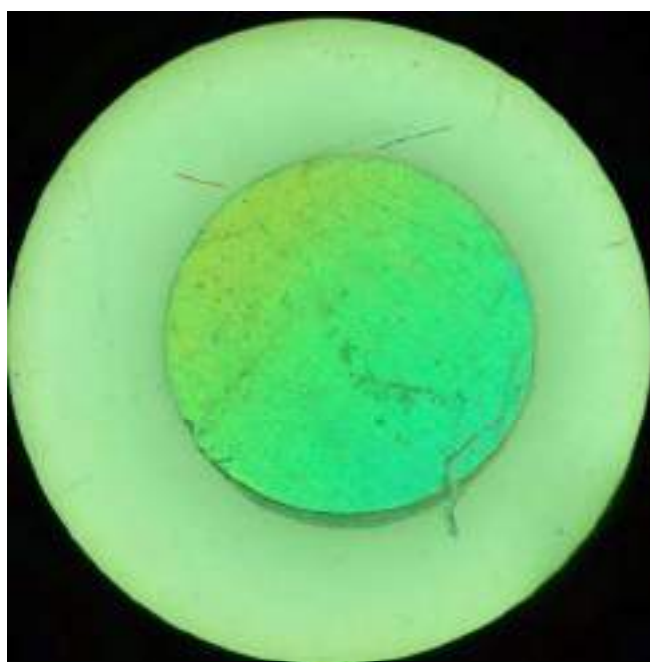


Рисунок Б.7. Електрод 7, А2.3

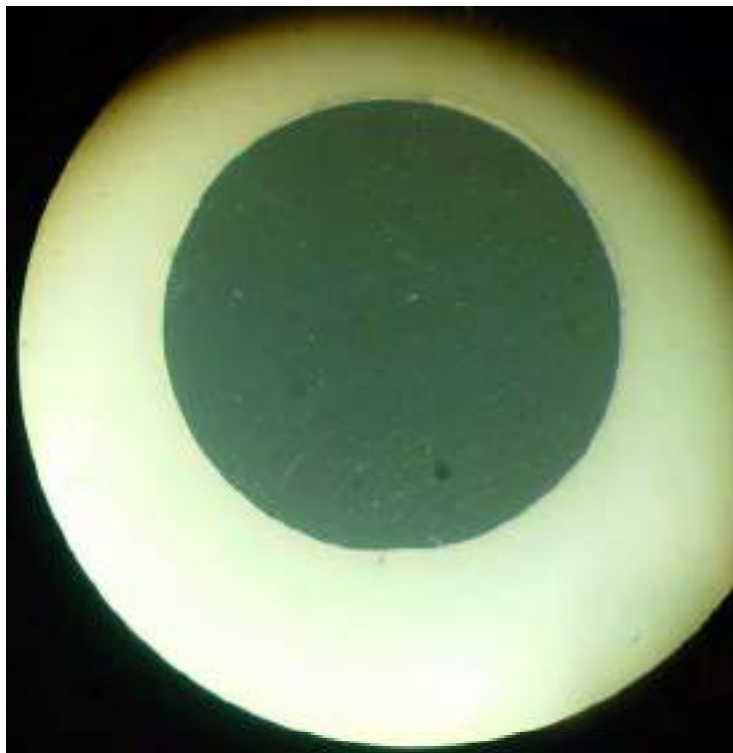
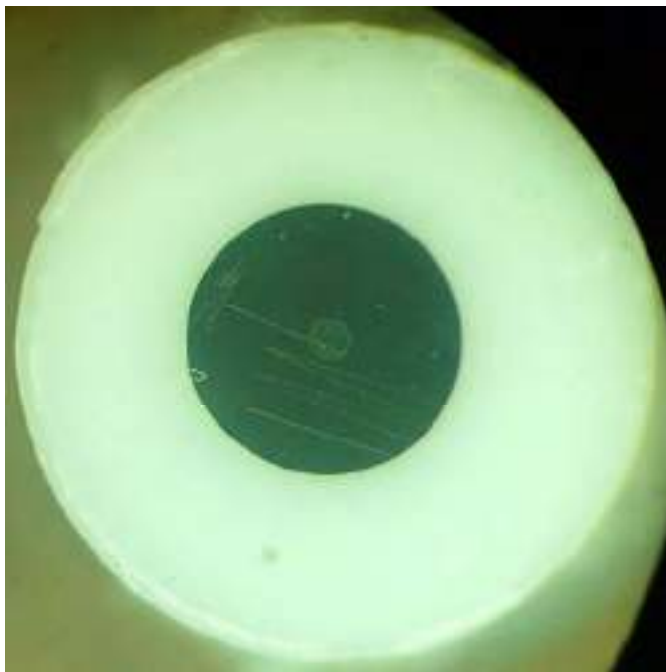


Рисунок Б.8. Електрод 8, А2.1



Зображення фотомікроскопії електродів з ЛППС та нанесеними плівками.

Рисунок Б.9. Електрод 1
(без плівки)

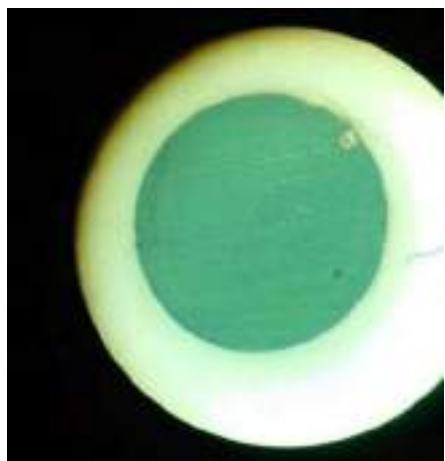
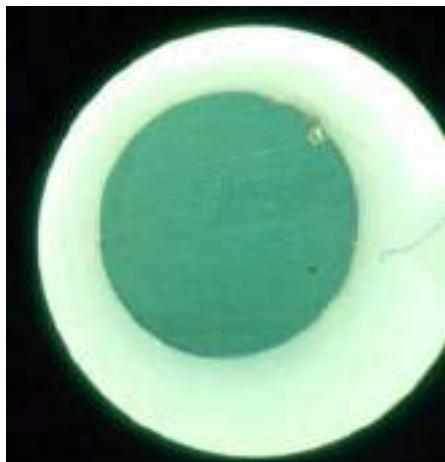


Рисунок Б.10. Електрод 3
(із плівкою)

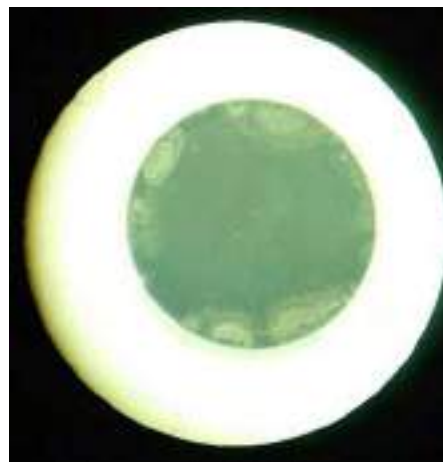
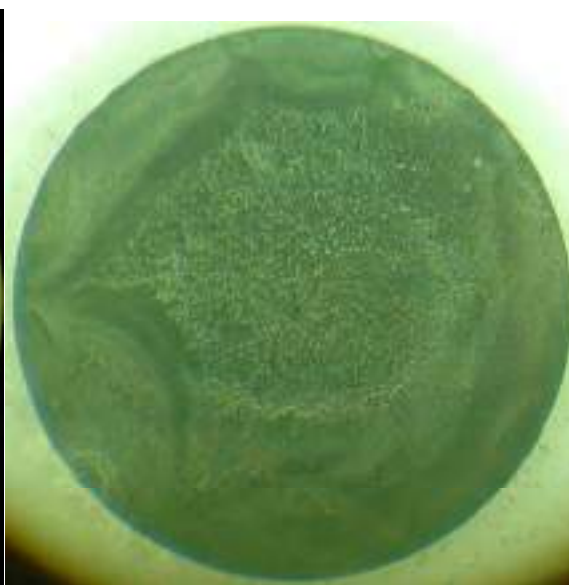
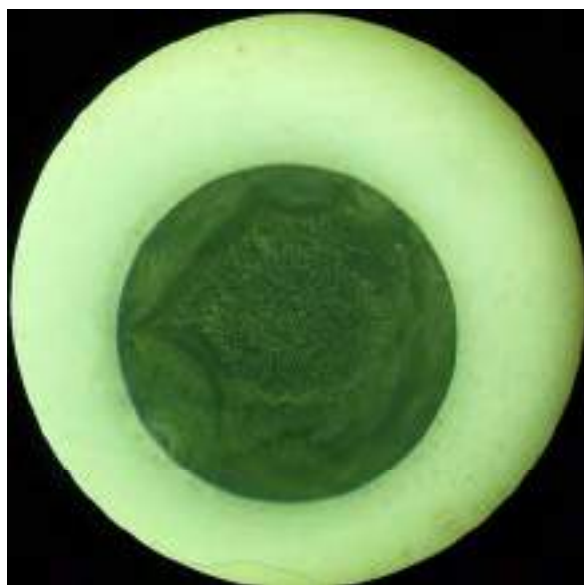


Рисунок Б.11. Електрод 3 із плівкою (5% ДФА/PVВ).



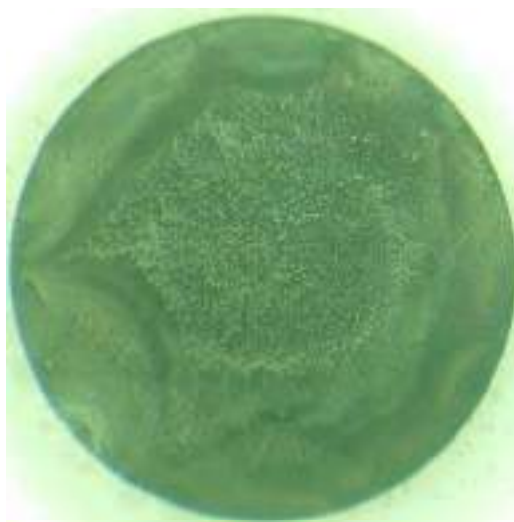


Рисунок Б.12. Електрод 4 із плівкою (5% ДФА/PVB).

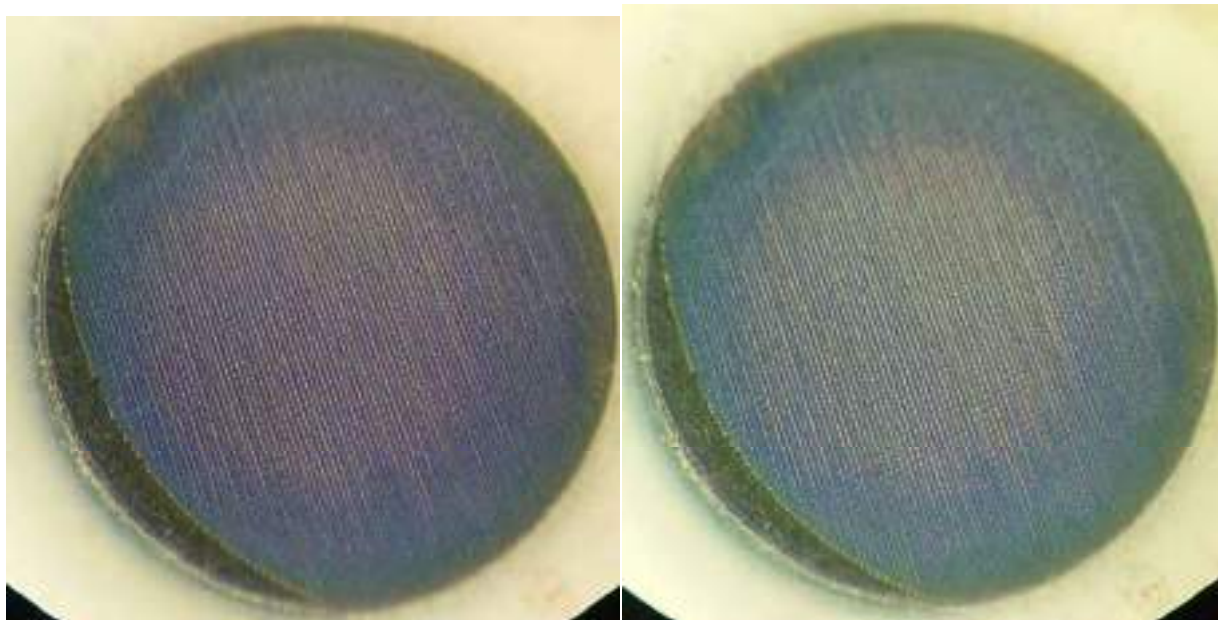
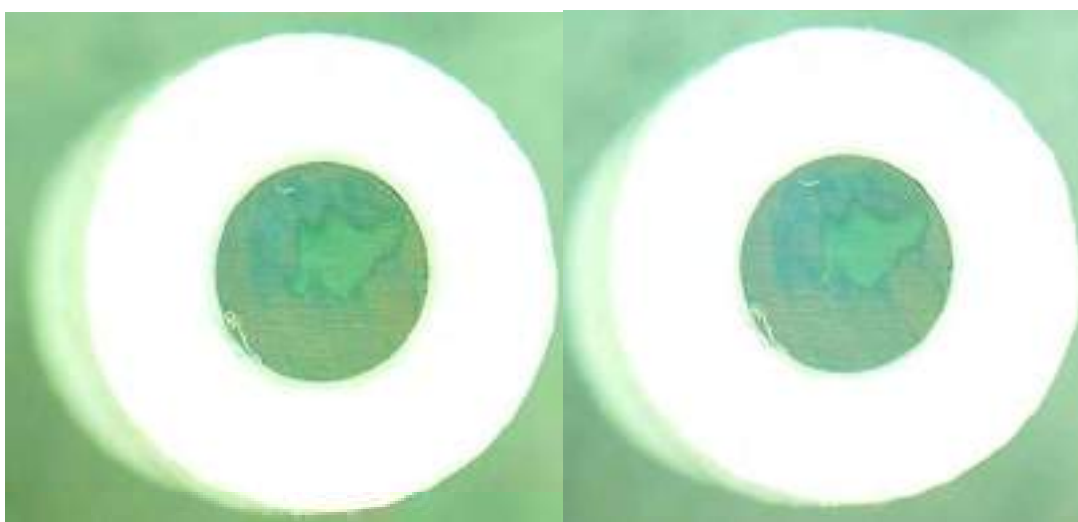


Рисунок Б.13. Електрод 1 із плівкою (5% ДФА/PVB).



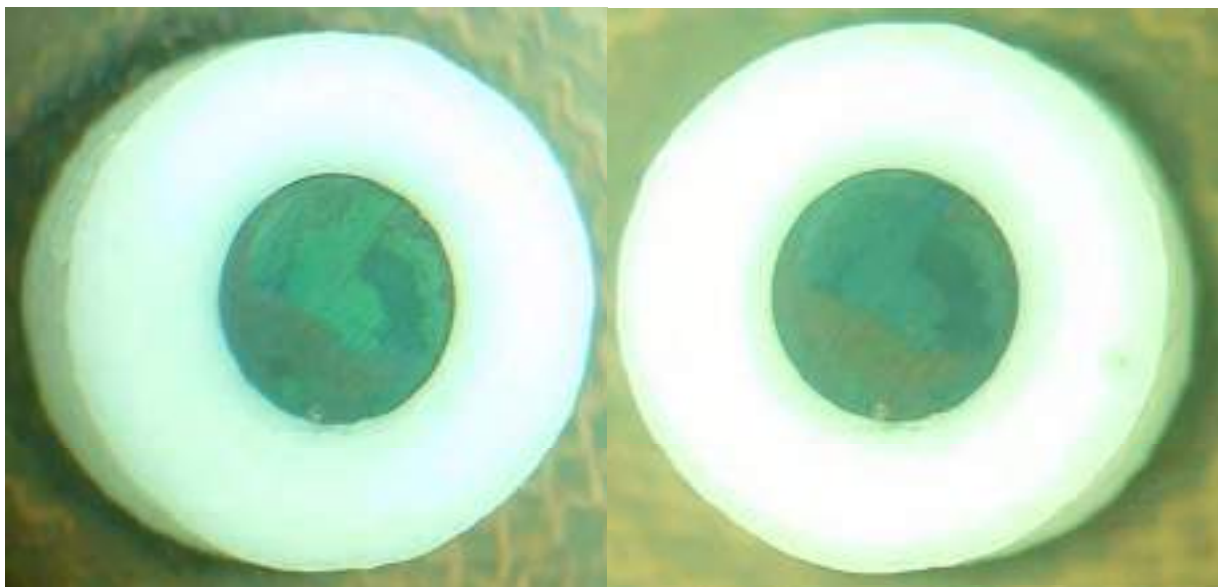


Рисунок Б.14. Цей же електрод після електролізу.

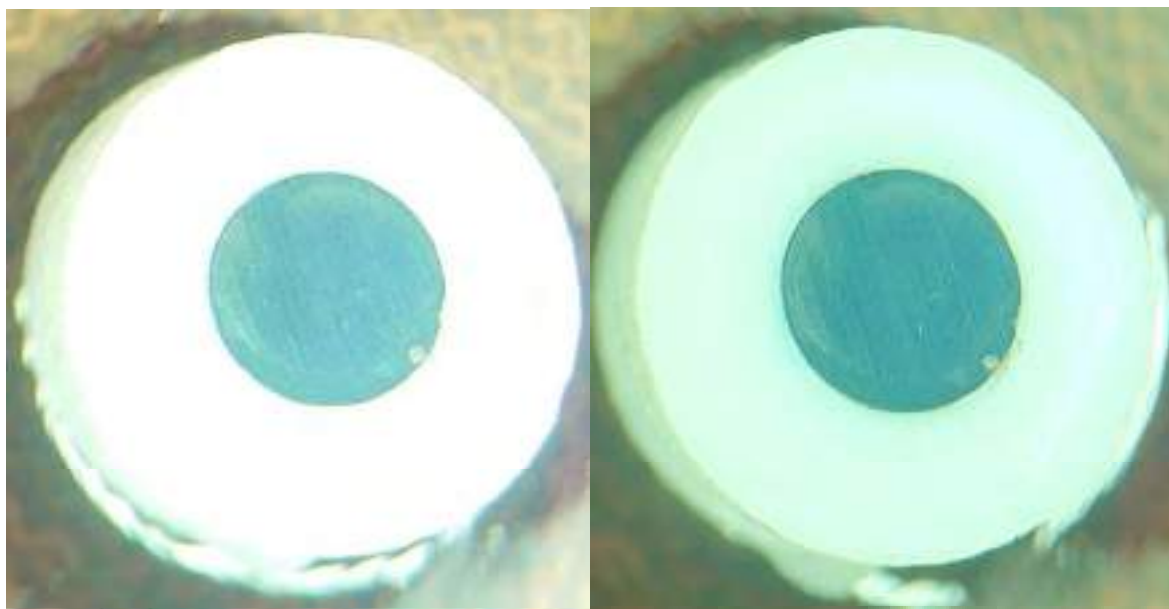
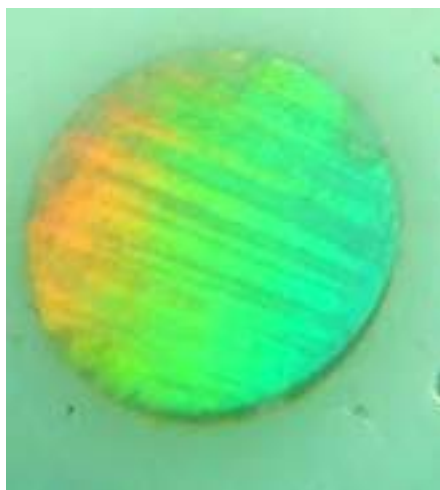


Рисунок Б.15. Електрод 6 із плівкою (5% ДФА/PVВ).



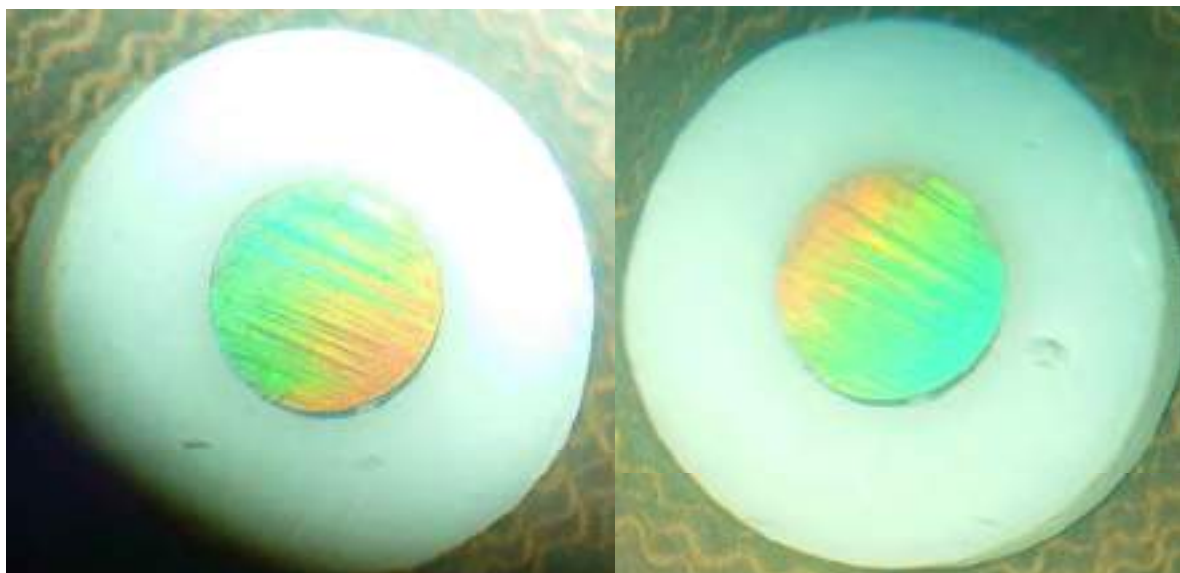
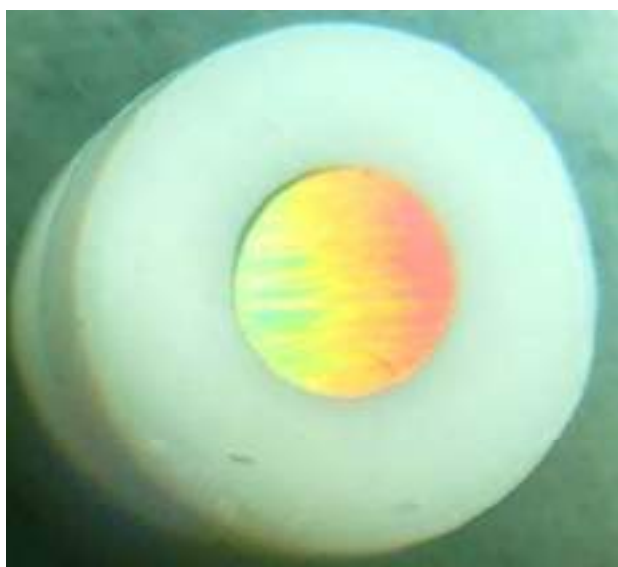


Рисунок Б.16. Електрод 6 після промивання у хромовій суміші.



Додаток Б.4. Очищення електродів.

Утворення нерозчинних окиснених продуктів ТФБН негативно впливає на електродну поверхню. Через неможливість полірування ЛППС-модифікованих електродів виникає потреба в хімічному очищенні, яке зберігає фізичний рельєф.

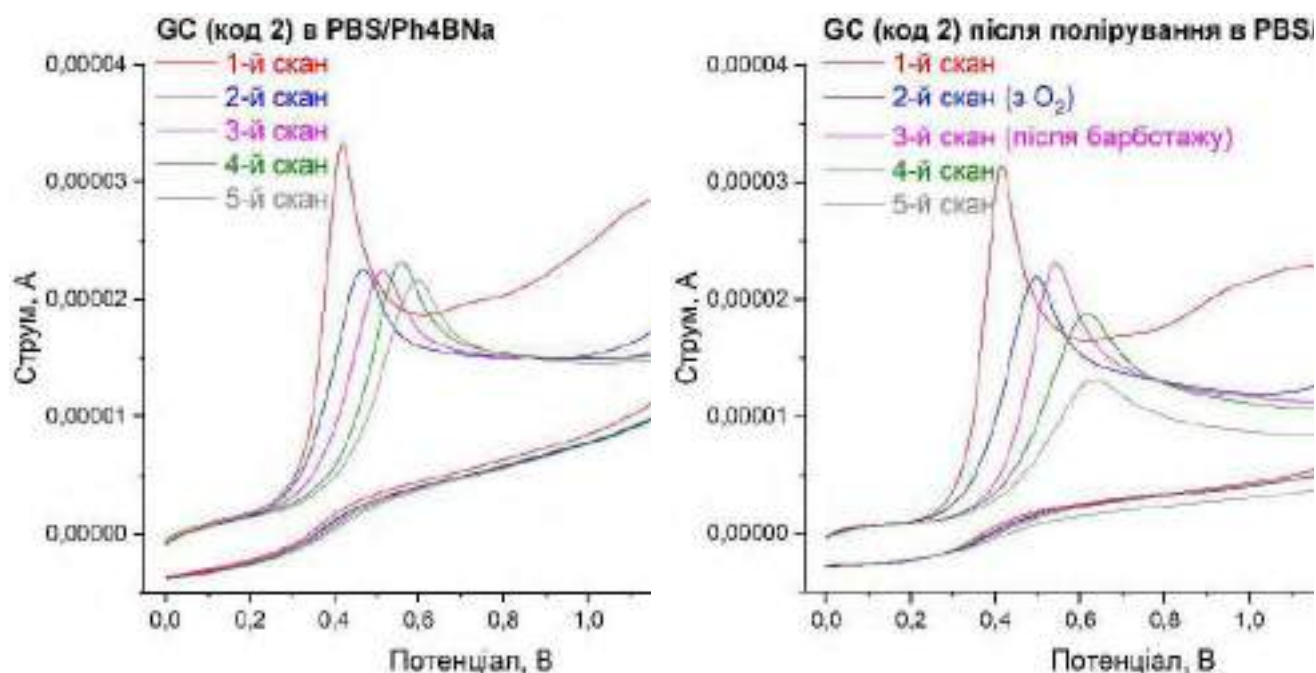


Рисунок Б.17. Графіки вольтамперограм при нанесенні продуктів окиснення ТФБН на електродну поверхню скловуглецевого електроду 5-кратним скануванням. На правому графіку друге сканування проводилось при насиченому киснем розчині, як і всі наступні.

Для оцінки ефективності очищення на немодифіковані електроди наносили плівку окислів ТФБН п'ятикратним скануванням у його розчині. Спостерігалось зміщення піків окиснення до вищих потенціалів зі зниженням струму, що вказує на забруднення поверхні. Очищення проводили ацетоном або хромовою сумішшю [138]. Ацетон, як полярний апротонний розчинник, ефективно видаляє органічні залишки, тоді як хромовою суміш діє як агресивний окисник. Після очищення електроди сканували в розчині ТФБН, полірували та повторно сканували. Ефективність оцінювали за наближенням піків окиснення та струмів до еталонних значень полірованого електрода. Ацетон забезпечував кращу очистку: пік окиснення (червона суцільна лінія) був ближчим до вольтамперограми полірованого електрода, ніж після хромової суміші (червона пунктирна лінія). Проте після хромової суміші при потенціалах вище 0,8 В спостерігалось зростання струму, ймовірно, через утворення оксигеновмісних функціональних груп на

поверхні. Вплив розчиненого кисню на електроліз ТФБН був незначним, тому дегазацію припинили. Для сталевих електродів ацетон виявився малоефективним.

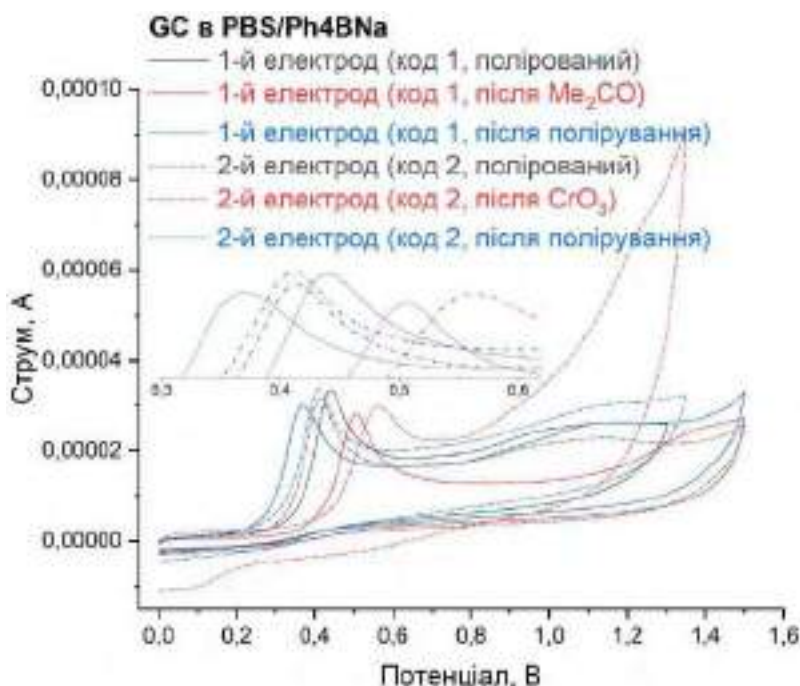


Рисунок Б.18. Графіки вольтамперограм для немодифікованих скловуглецевих електродів із 1 ммоль/л ТФБН у фосфатному буфері. Електрод №1 був очищений ацетоном, №2 – хромовою сумішшю.

Кращу очистку забезпечує 10-хвилинне витримування в хромовій суміші, проте навіть після цього електрохімічна поведінка не відповідає еталонній. Зокрема, пік окиснення в межах 0,2–0,4 В зникає, а пік на 0,75 В зростає. Це зумовлено модифікацією пасивного шару сталі хромовою сумішшю: окисник руйнує первинні оксиди заліза (FeO , Fe_3O_4) та сприяє утворенню оксидів вищого ступеня окиснення (Fe_2O_3 , Cr_2O_3), які змінюють електрохімічну активність поверхні. Витримування у воді протягом 10 хвилин зберігає пік у межах 0,2–0,4 В, але зменшує інтенсивність при 0,75 В; пік стає дифузним. Після тривалого витримування в хромовій суміші протягом 4 діб спостерігається зміщення піку з 0,75 В до ~ 1 В та зниження загального рівня струмів. У зворотному ході ЦВАМ зафіксовано пік відновлення при 0,17 В, що свідчить про зміну окисного стану поверхні та появу нових електроактивних центрів.

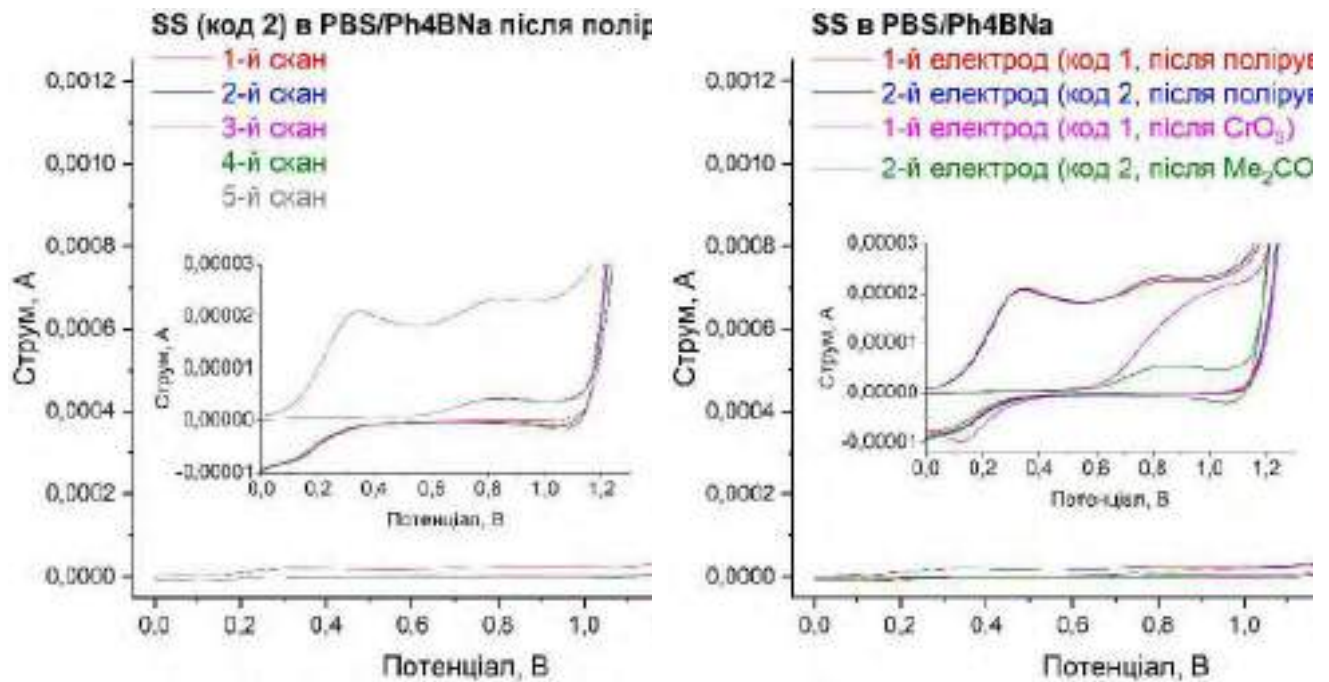


Рисунок Б.19. Нанесення плівок окислів ТФБН на поверхню сталевих електродів (зліва) та порівняння результатів очищення хромовою сумішшю та ацетоном (справа).

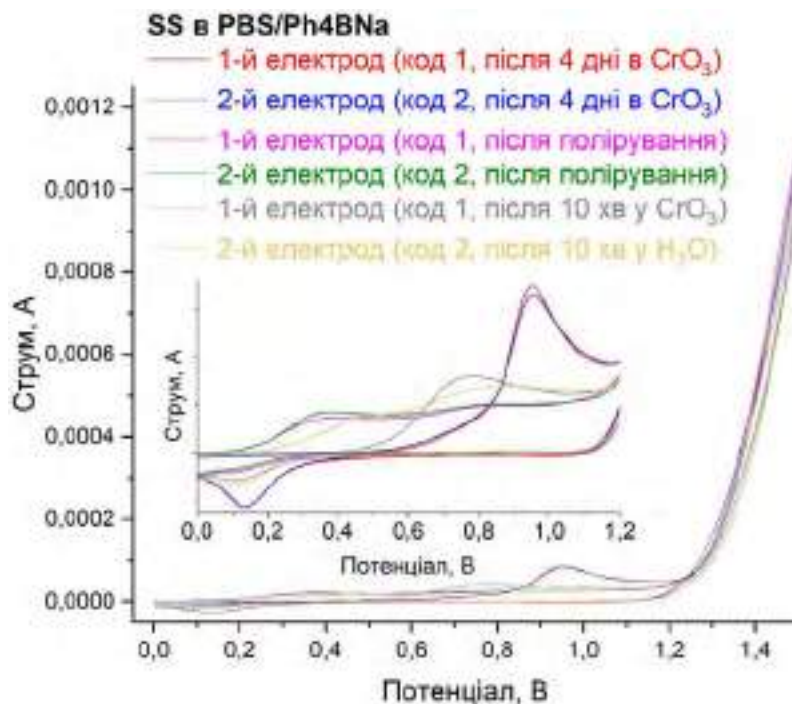


Рисунок Б.20. Графіки вольтамперограм для немодифікованих сталевих електродів із 1 ммоль/л ТФБН у фосфатному буфері. Електроди №1 та №2 було витримано 4 дні в хромовій суміші, потім поліровано та занурено на 10 хвилин у воду (№2) та в хромову суміш (№1).

На Рис. Б.20 також чітко видно, що електрод, витриманий 10 хв у хромовій суміші після 4-добової експозиції (код 1, сірий), демонструє виражений пік окиснення при $\sim 0,9$ В, який відсутній у електрода, витриманого 10 хв у воді (код 2, жовтий). Це підтверджує, що хромова суміш змінює хімічний склад пасивного шару, утворюючи електрохімічно активні оксидні фази.

Додаток Б.5. Фотомікроскопія отриманих електродів з ЛППС та після нанесення плівок Ru(phen).

Зображення фотомікроскопії електродів з ЛППС.

Рисунок Б.21. Електрод 1

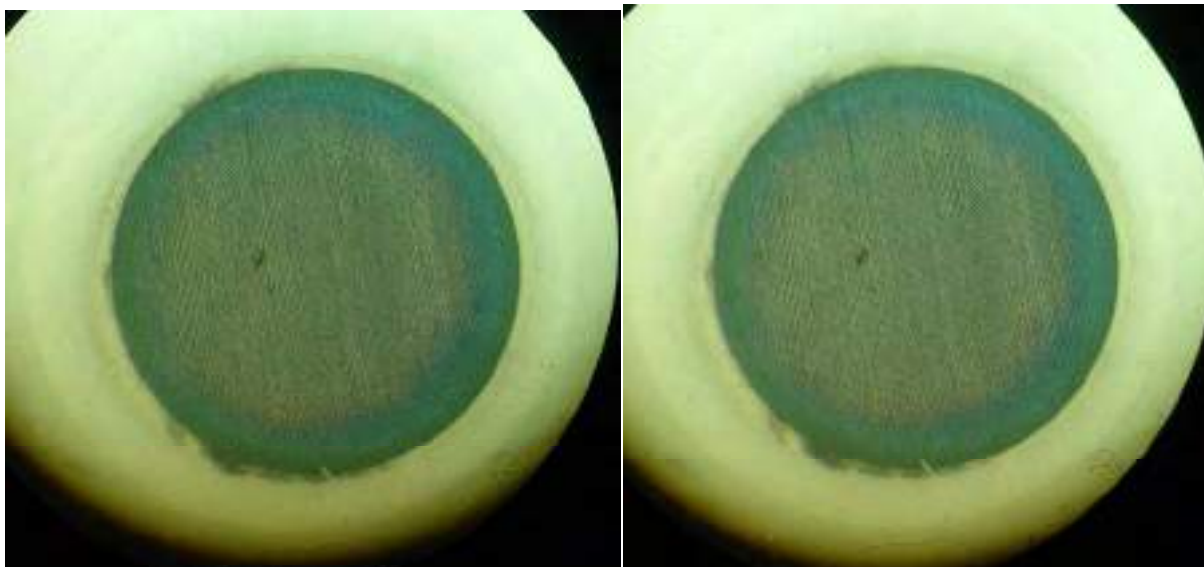


Рисунок Б.22. Електрод 2

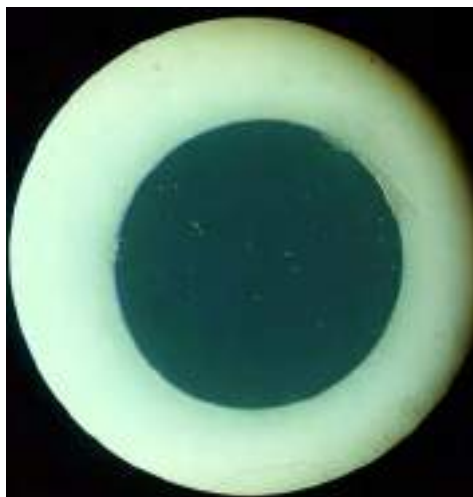


Рисунок Б.23. Електрод 3

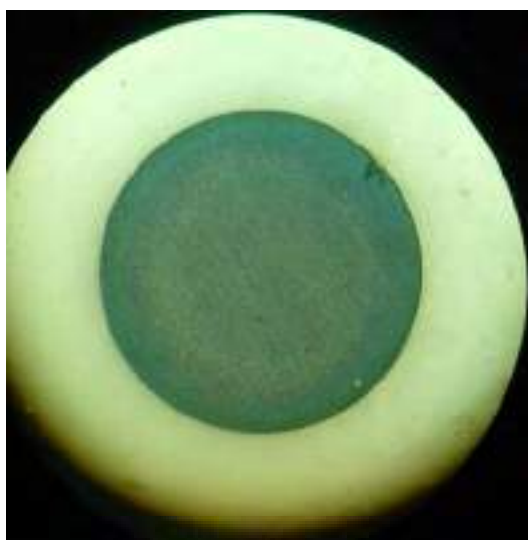
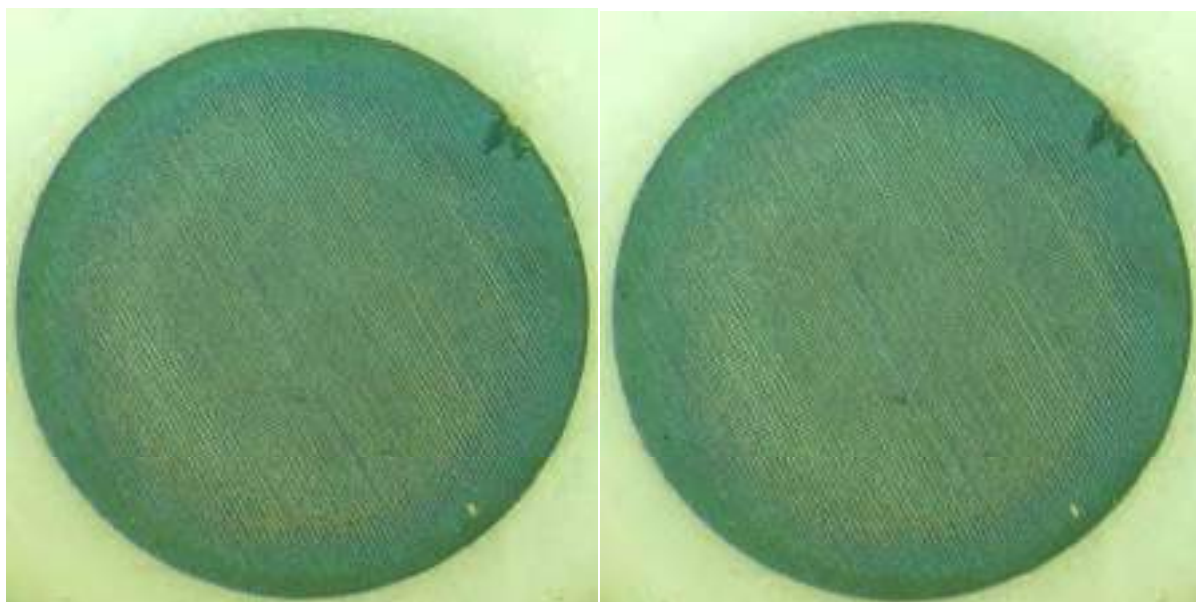


Рисунок Б.24. Электрод 4

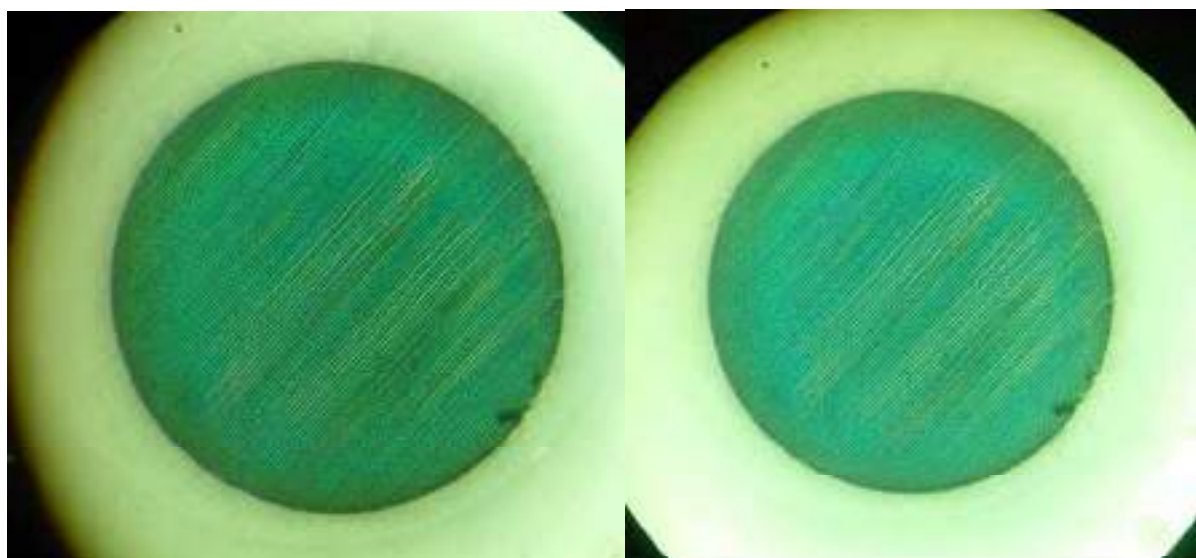


Рисунок Б.25. Электрод 5

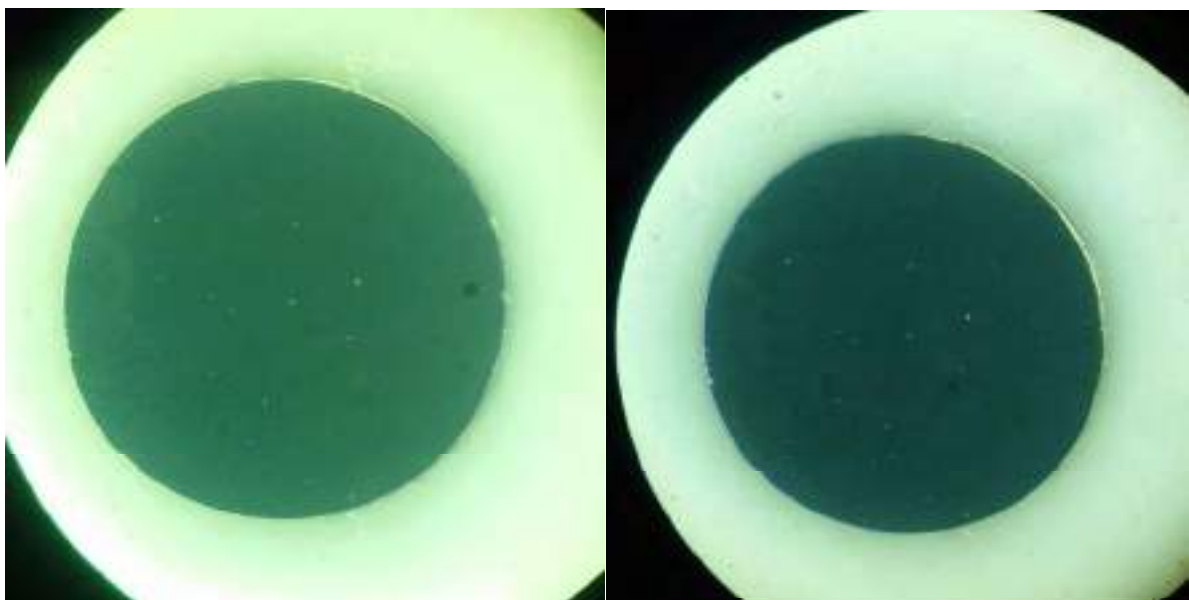


Рисунок Б.26. Электрод 6

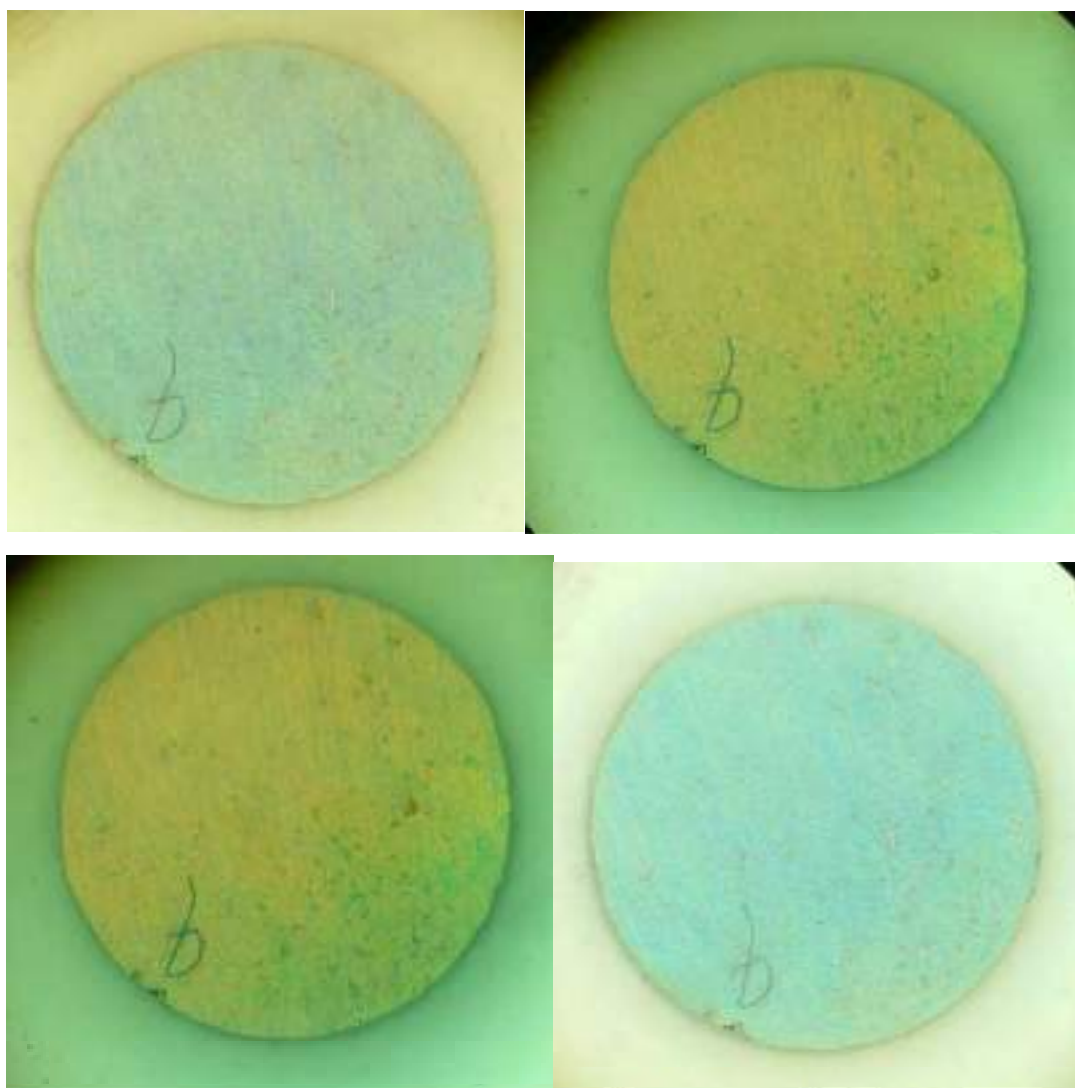


Рисунок Б.27. Электрод 8

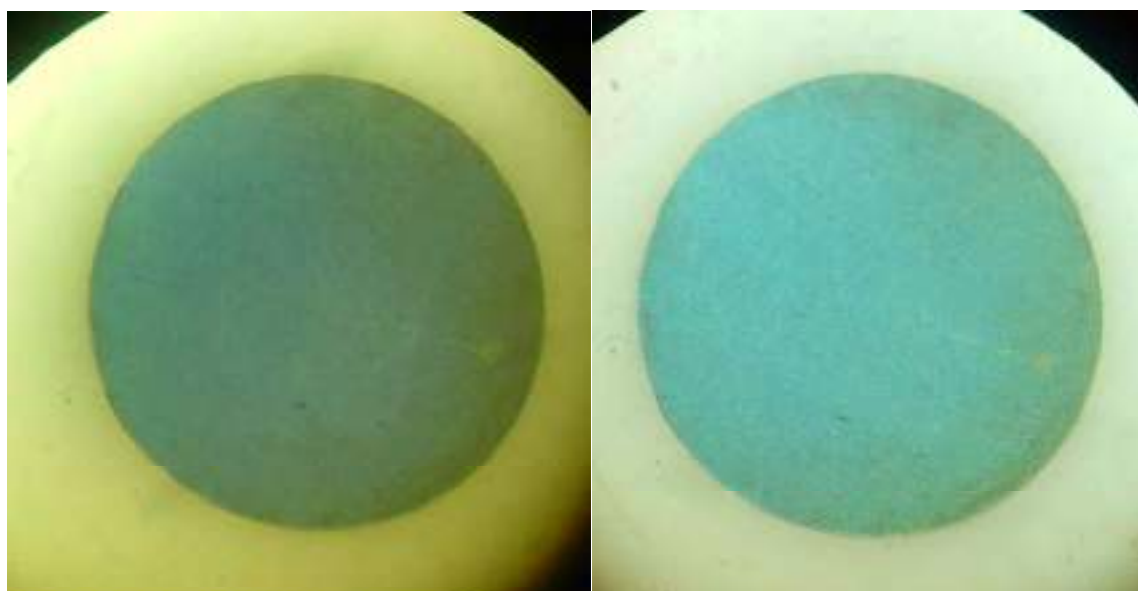
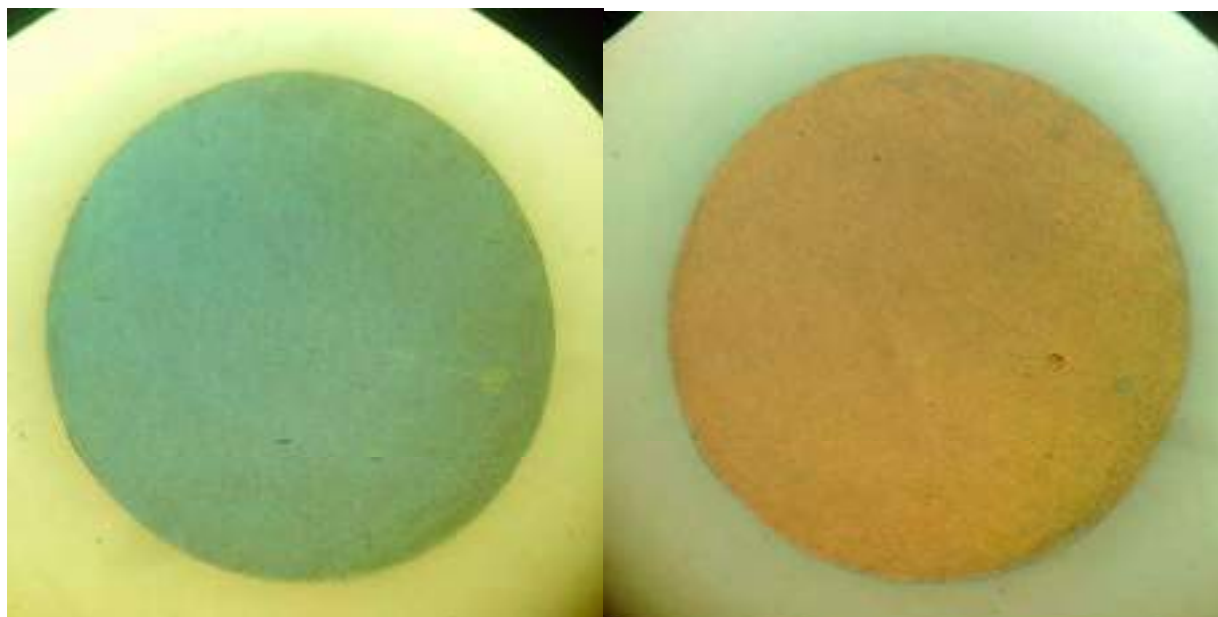
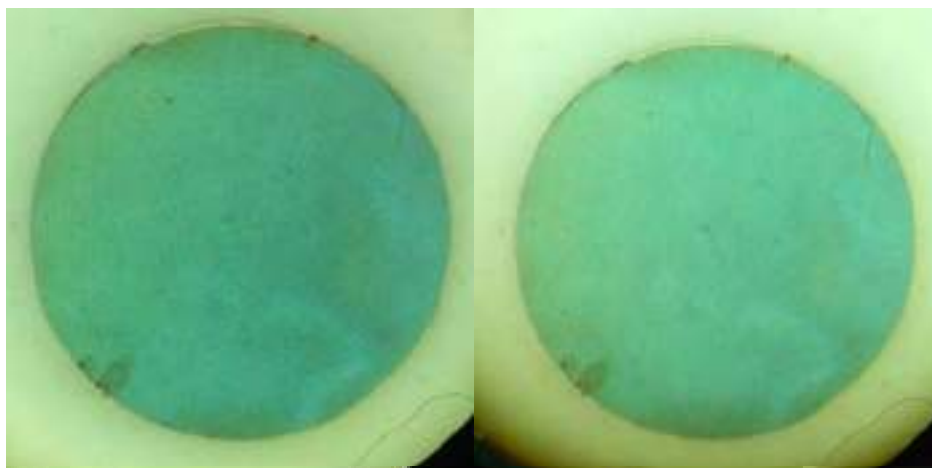
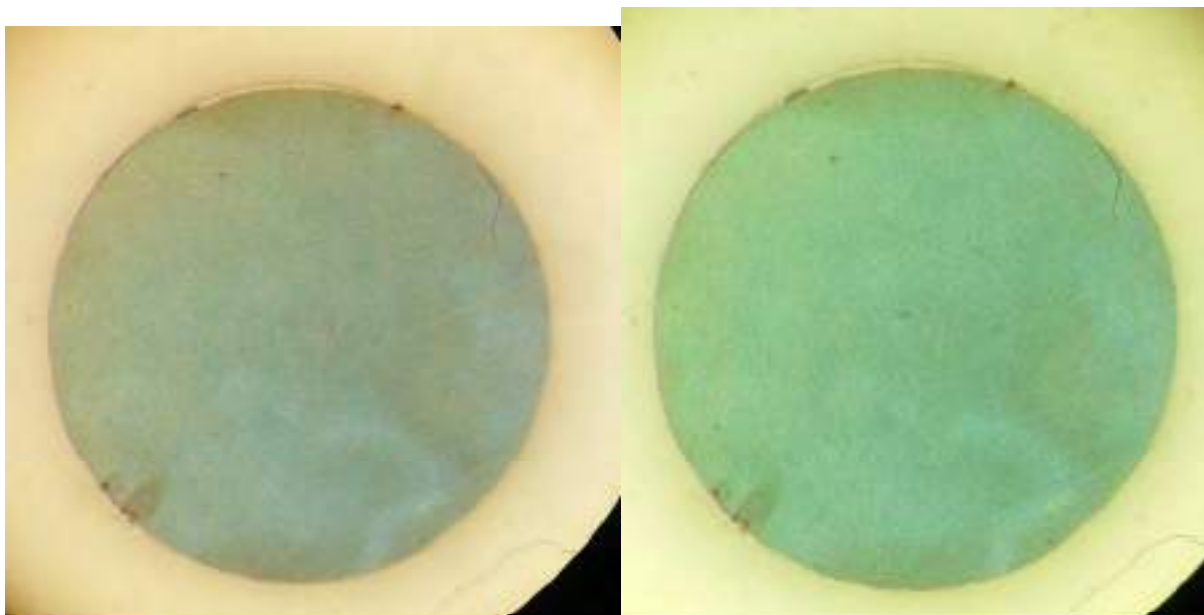


Рисунок Б.28. Электрод 9





Зображення фотомікроскопії електродів з ЛППС та нанесеними плівками.

Рисунок Б.29. Електрод GC (код 5) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).

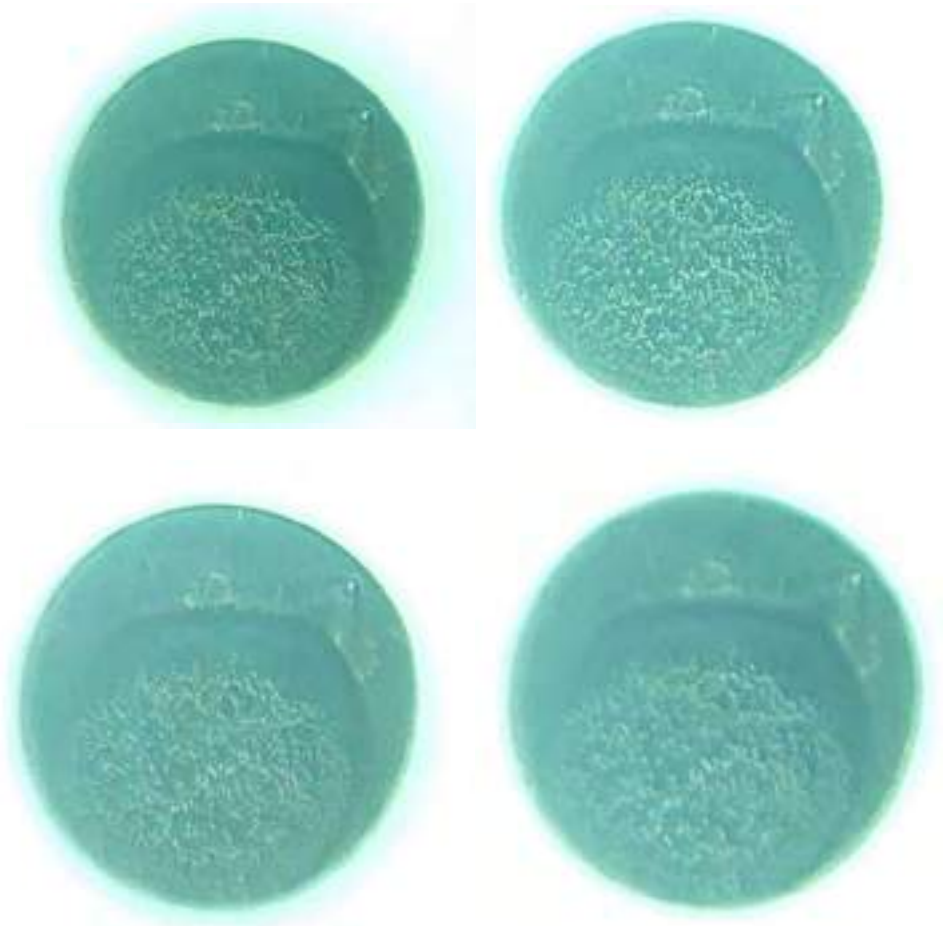


Рисунок Б.30. Електрод GC (код 5) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB). Після електролізу, тобто це попередній електрод після електролізу.



Рисунок Б.31. Електрод GC (код 2) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).

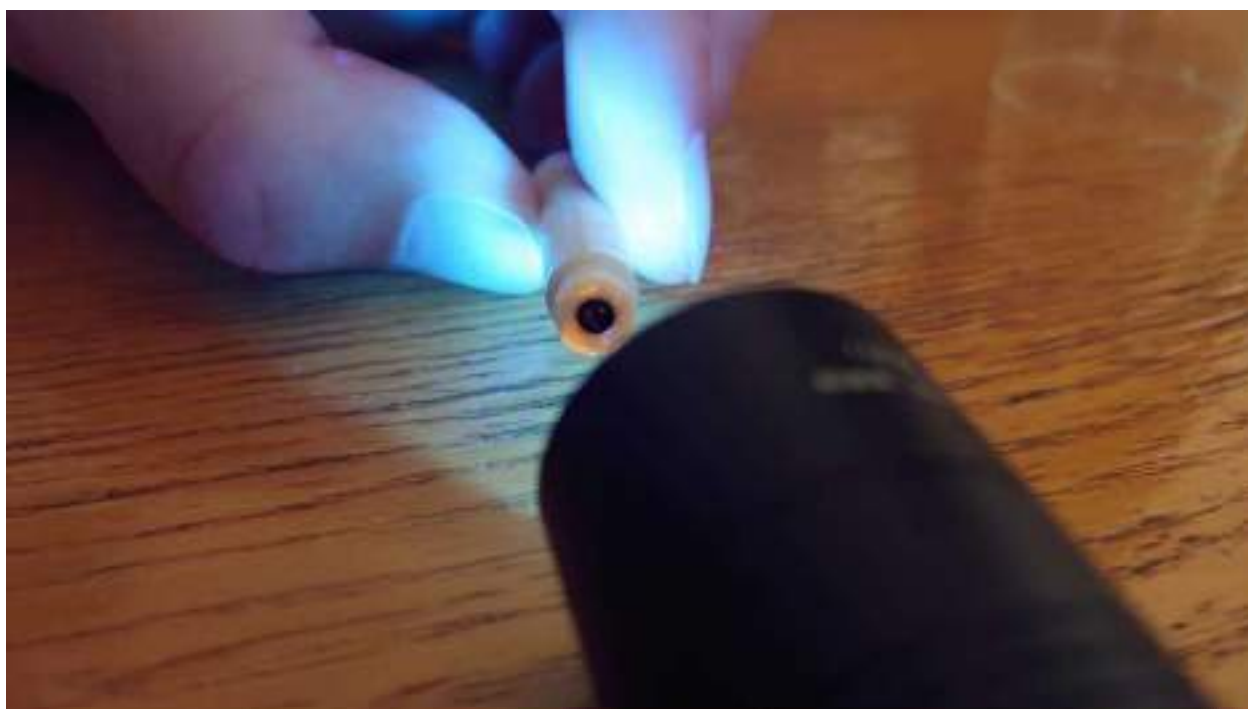


Рисунок Б.32. Електрод GC (код 2) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB). Після електролізу.



Рисунок Б.33. Електрод GC-LIPSS (код 1) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).



Рисунок Б.34. Електрод GC-LIPSS (код 3) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).



Рисунок Б.35. Електрод SS №1 із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).

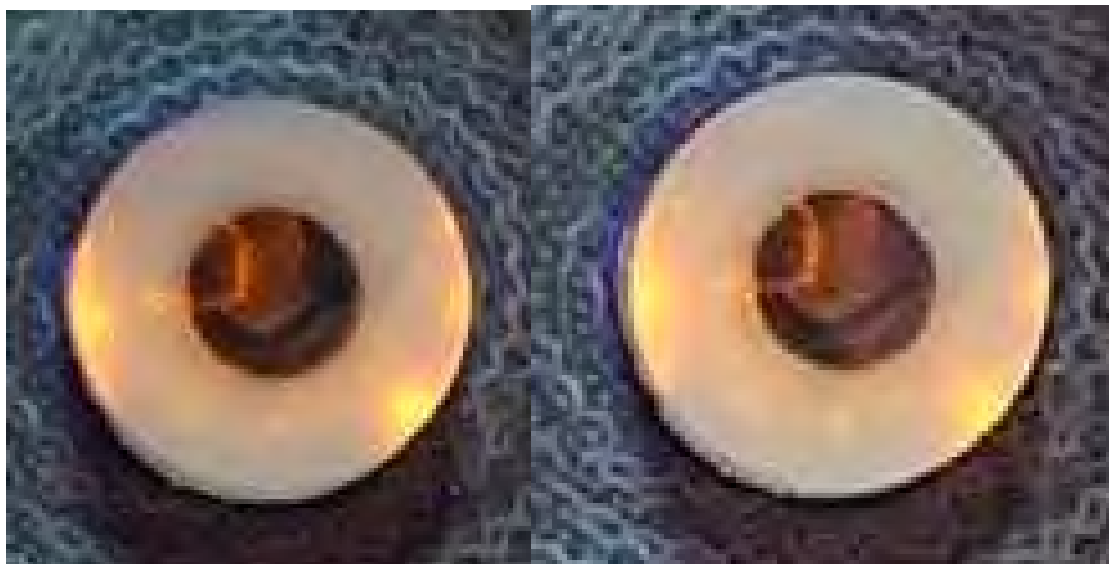
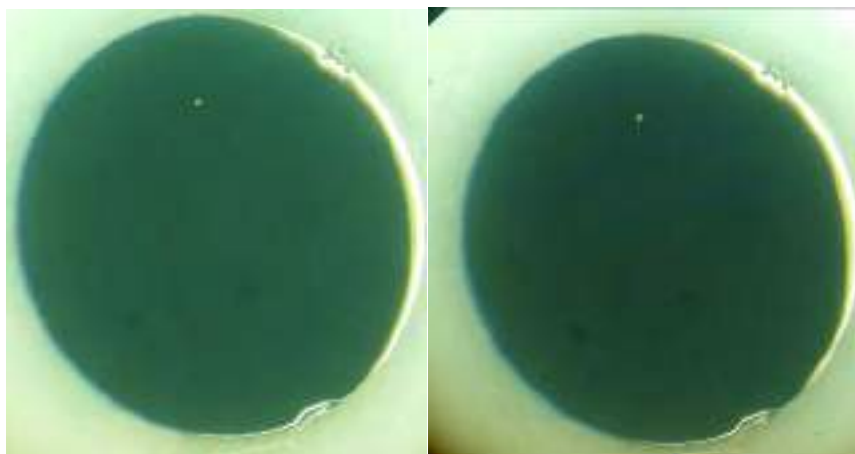


Рисунок Б.36. Електрод GC (код 2) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).

До нанесення:



Після:

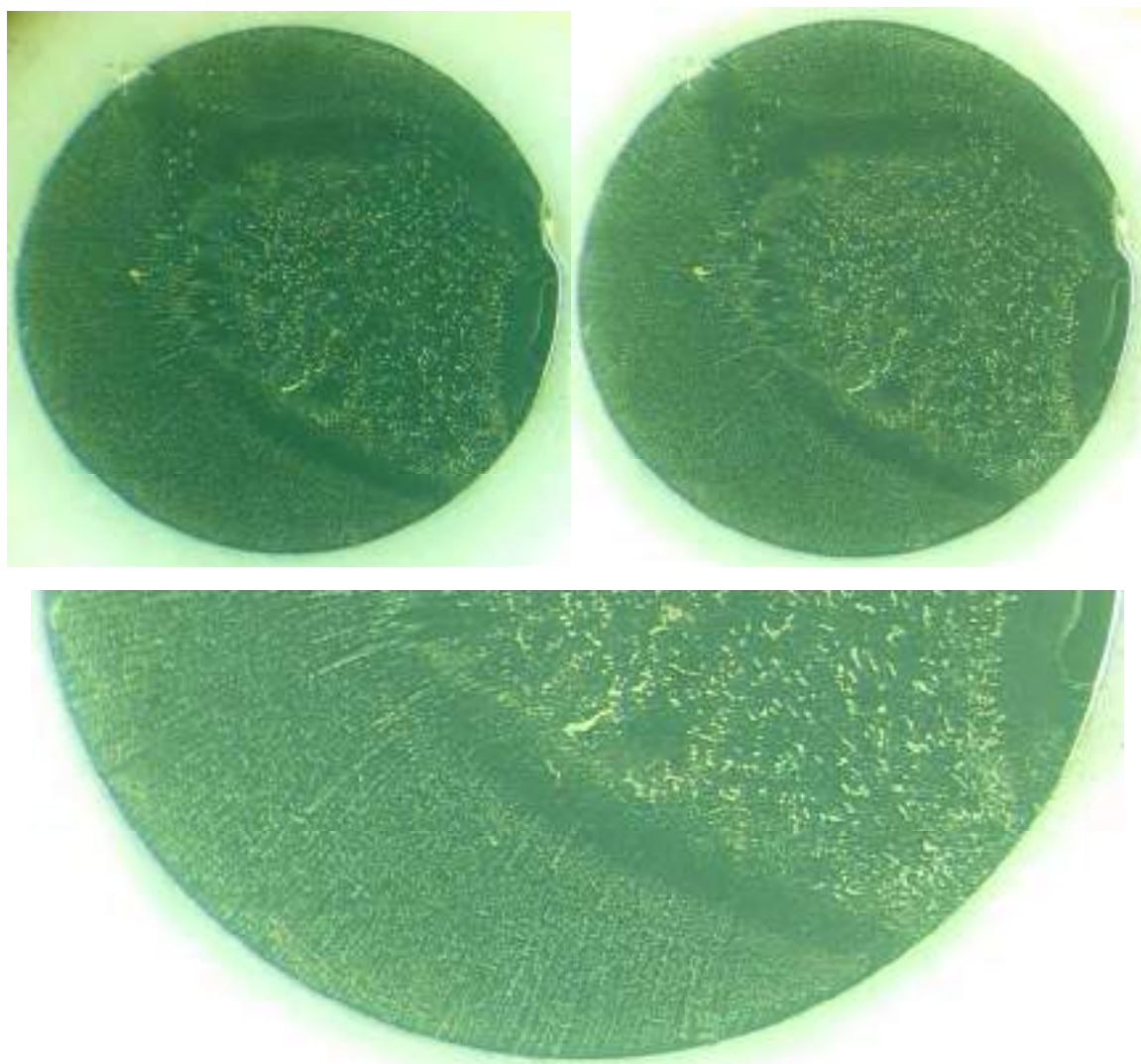
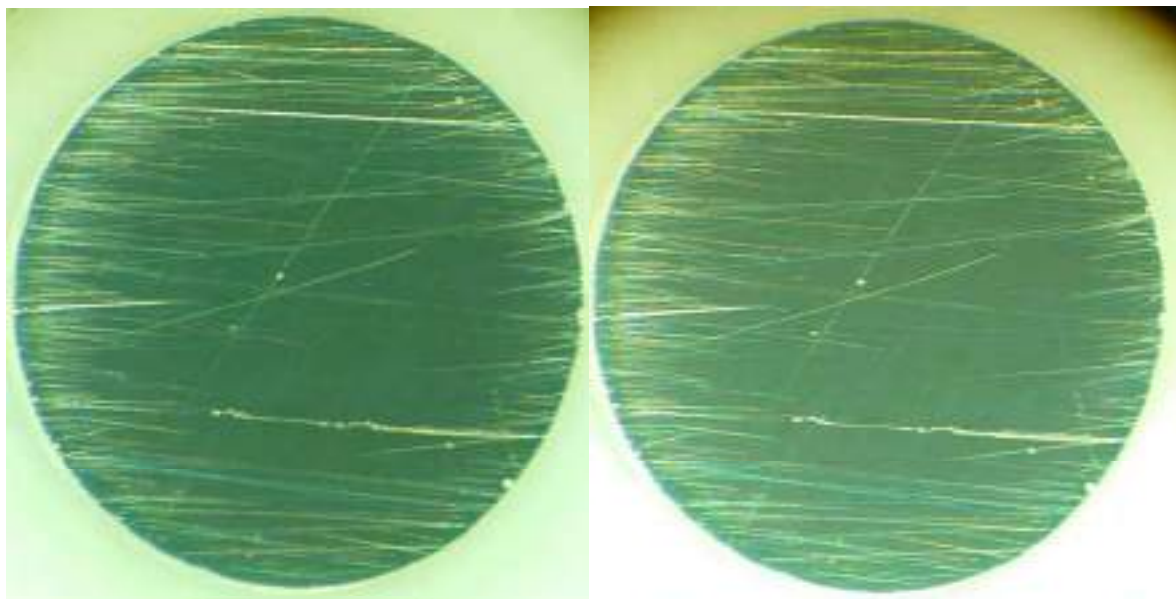


Рисунок Б.37. Електрод SS №1 із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).

До нанесення:



Після нанесення:

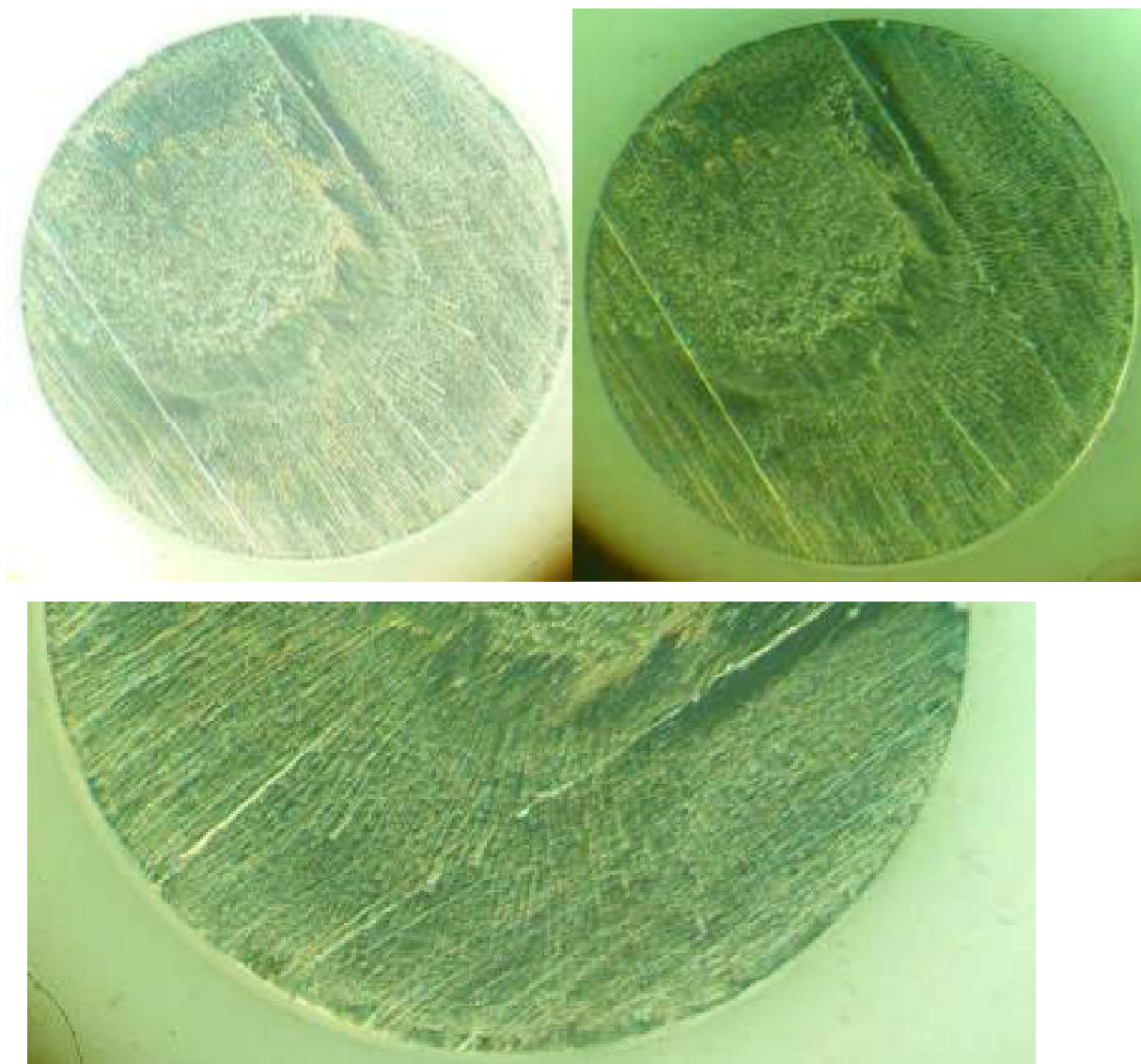
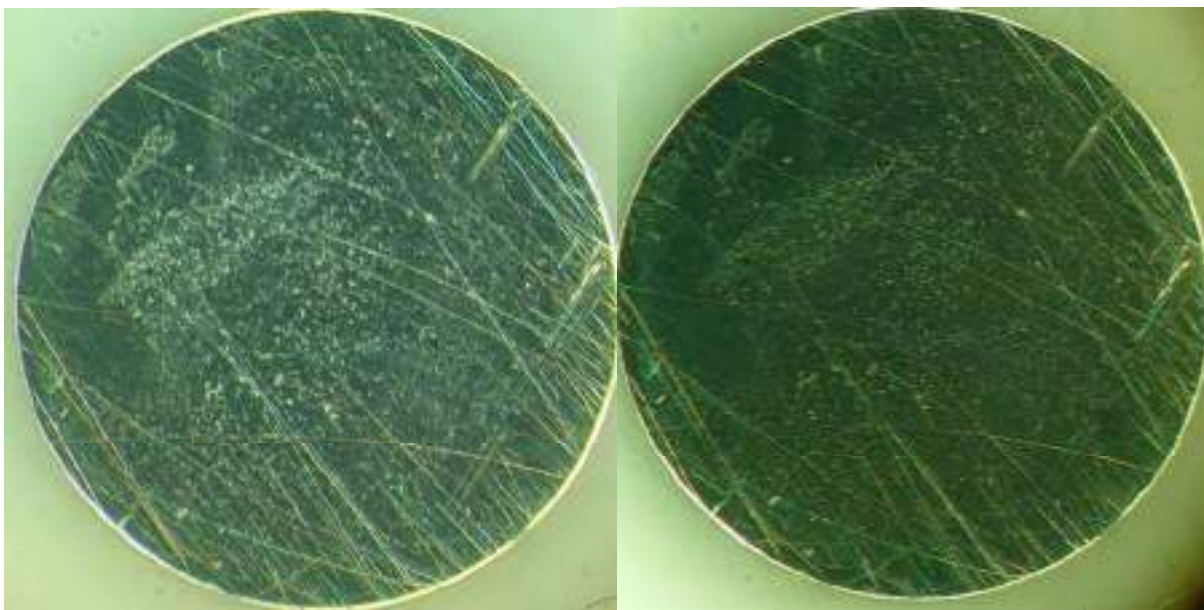


Рисунок Б.38. Електрод SS #2 із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).

До нанесення:



Після нанесення:

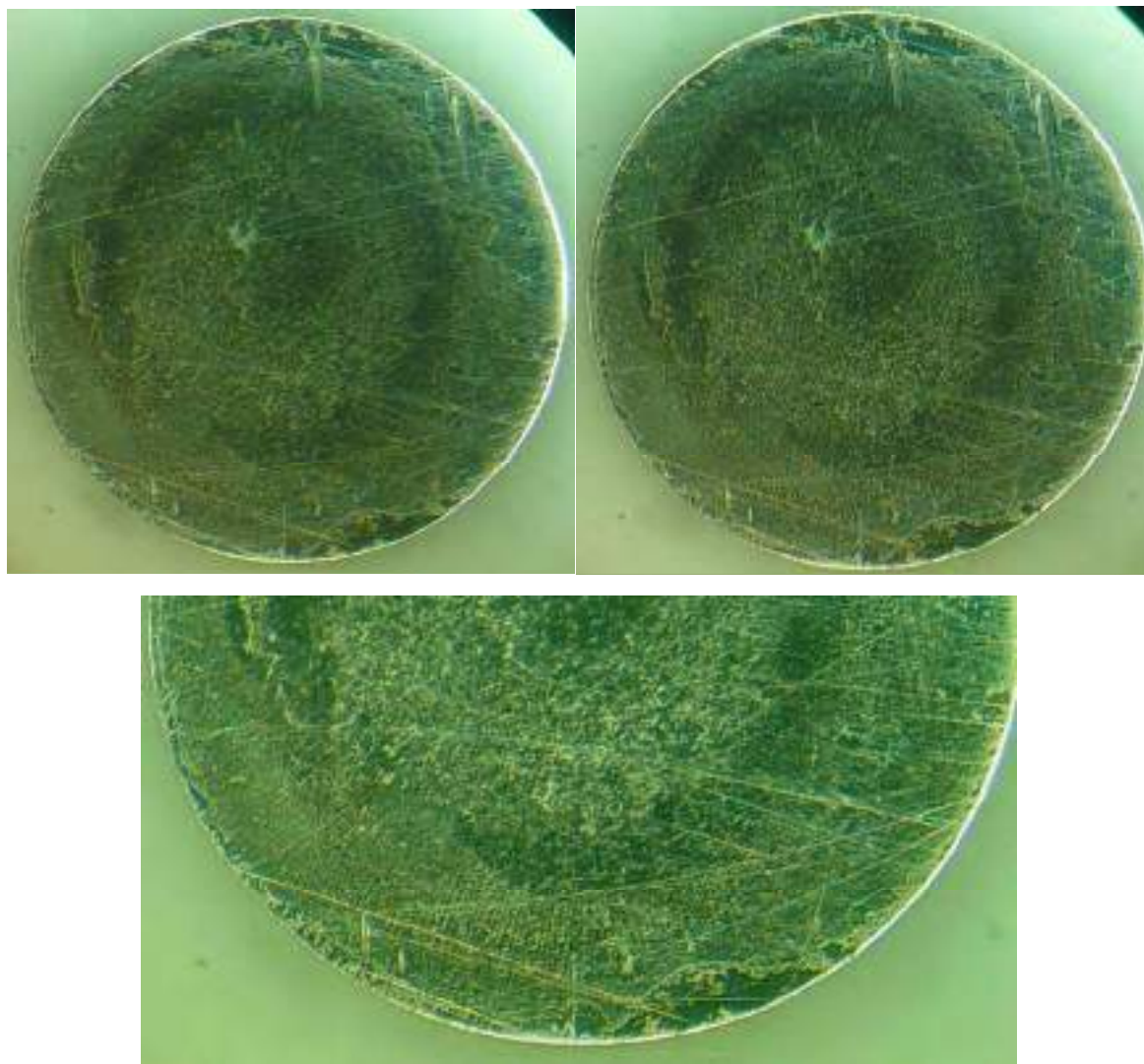


Рисунок Б.39. Електрод SS-LIPSS (код 9) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).

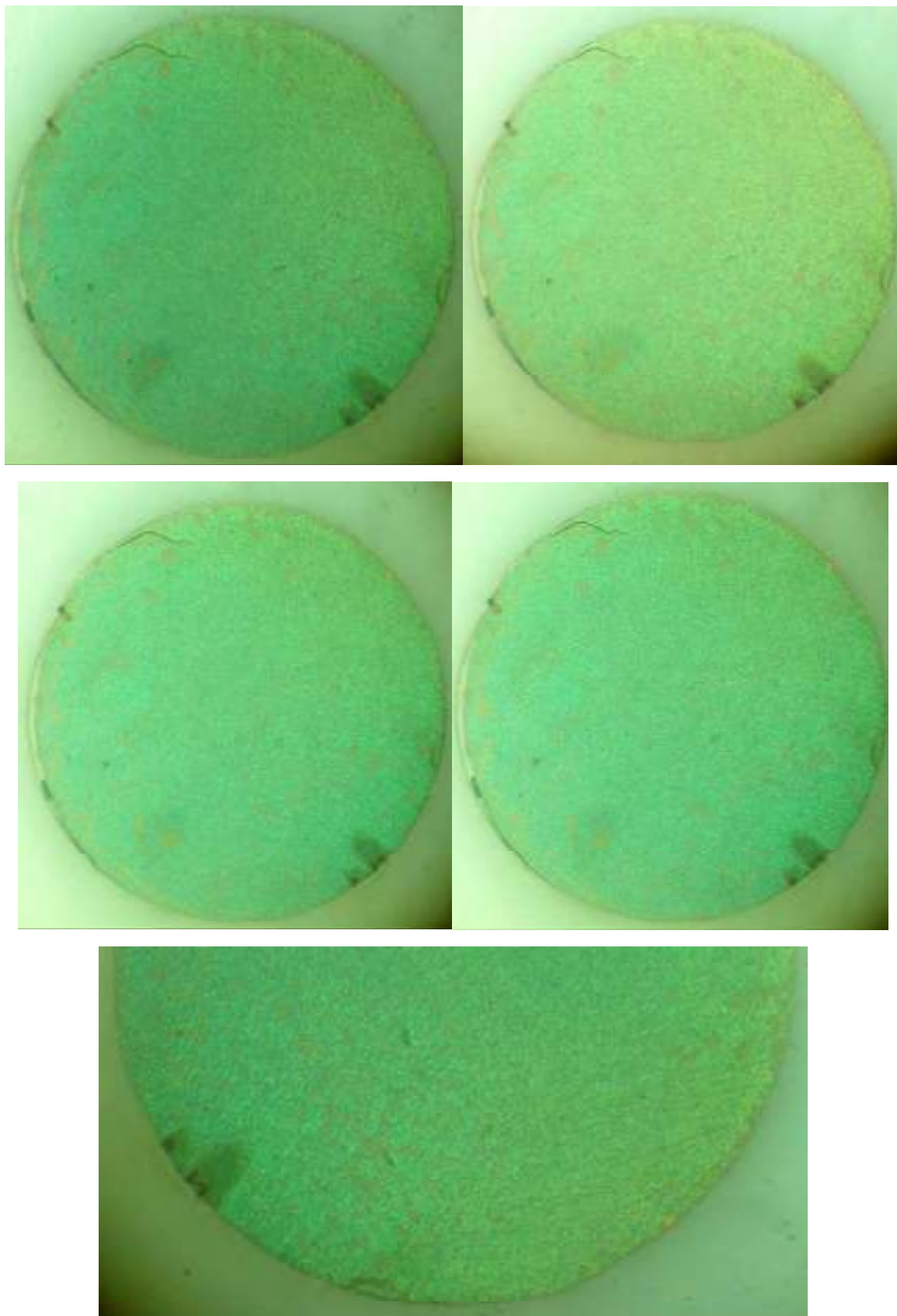


Рисунок Б.40. Електрод SS-LIPSS (код 9) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).

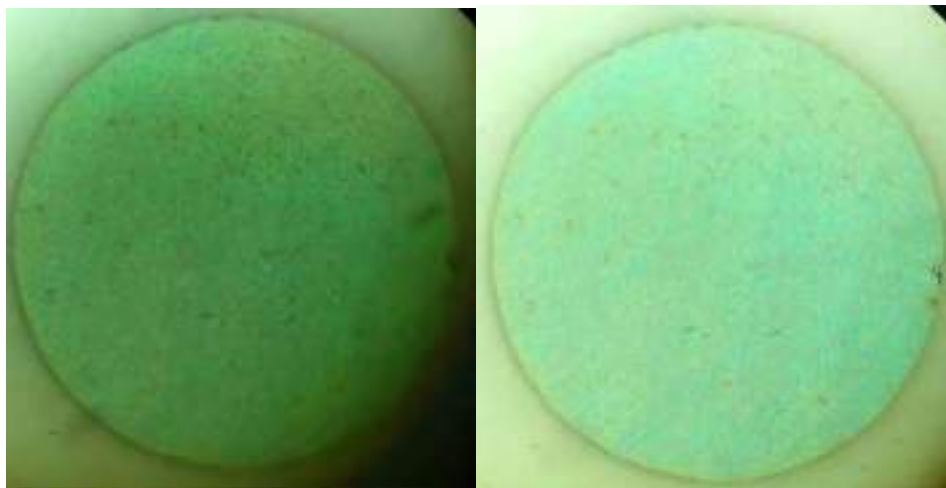
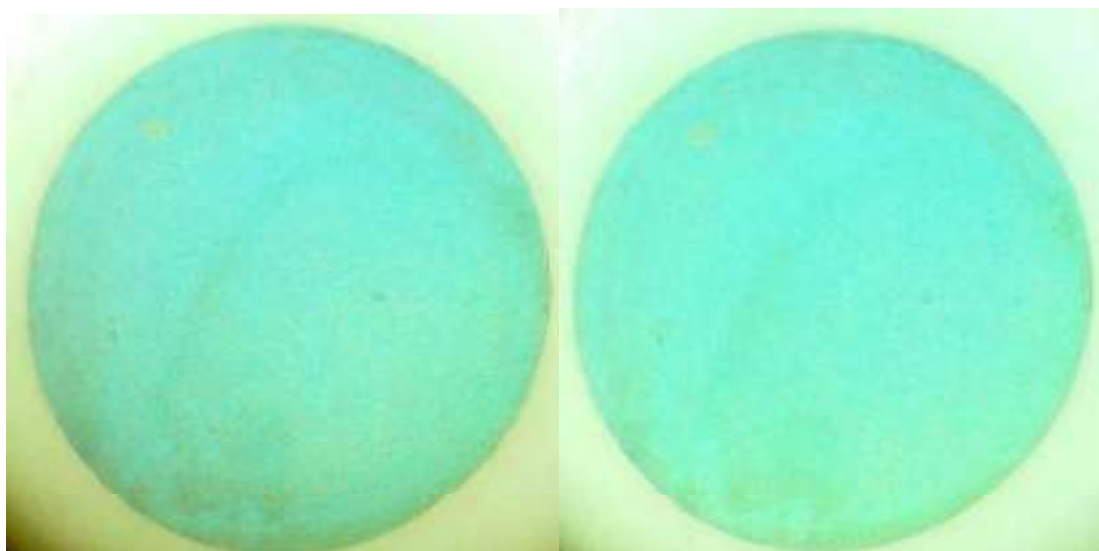


Рисунок Б.41. Електрод SS-LIPSS (код 8) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).



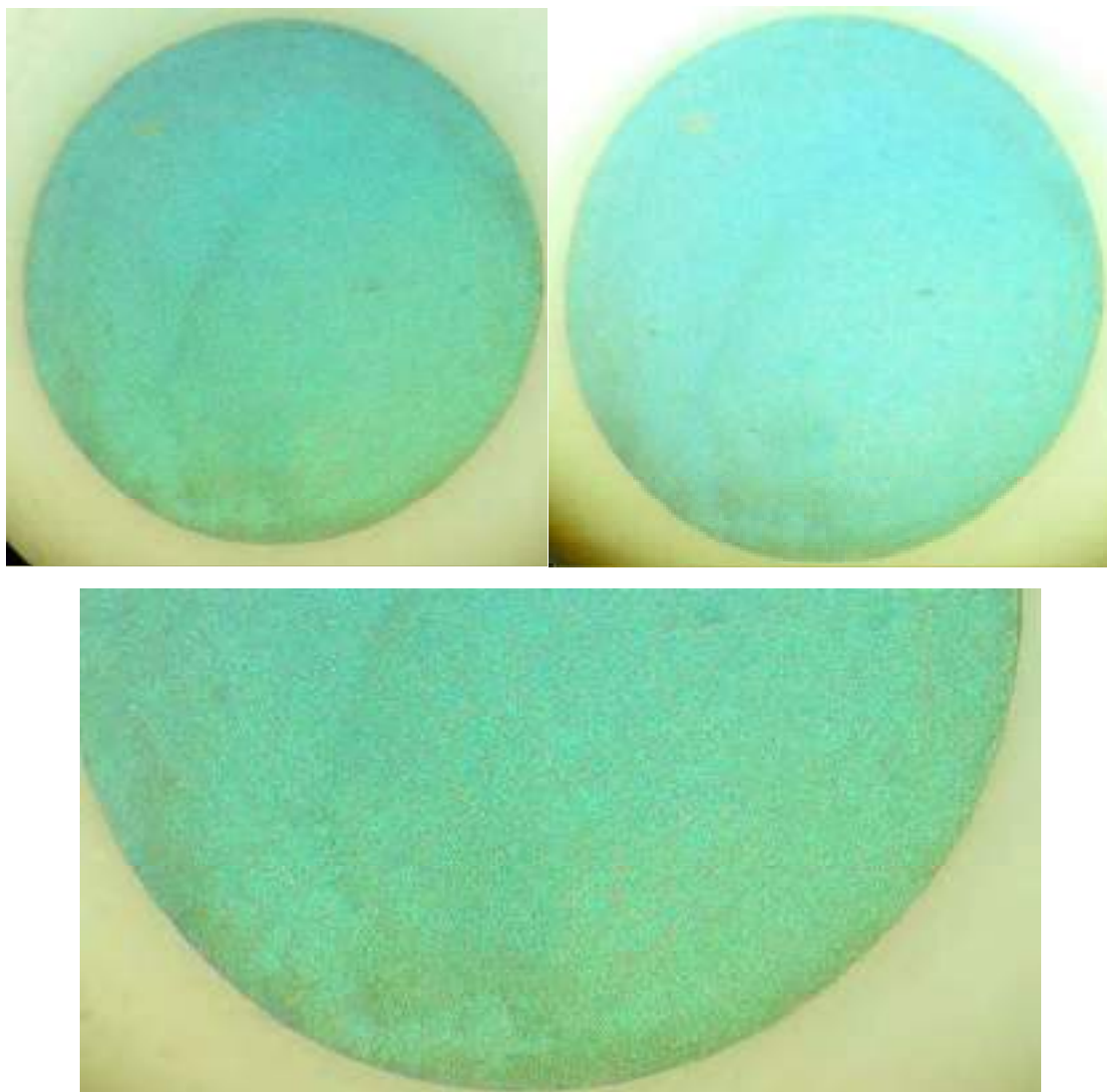
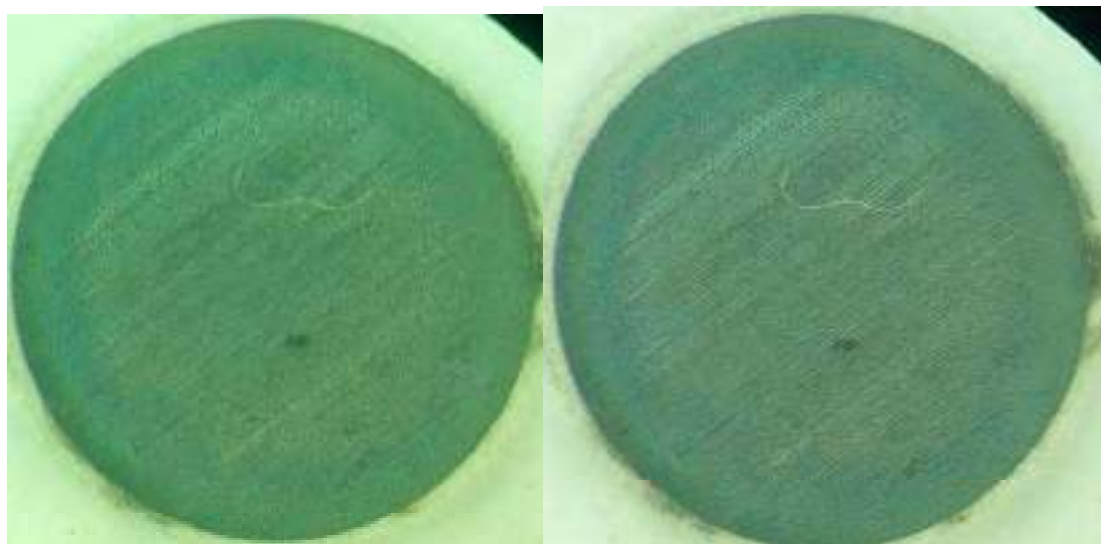


Рисунок Б.42. Електрод GC-LIPSS (код 1) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).



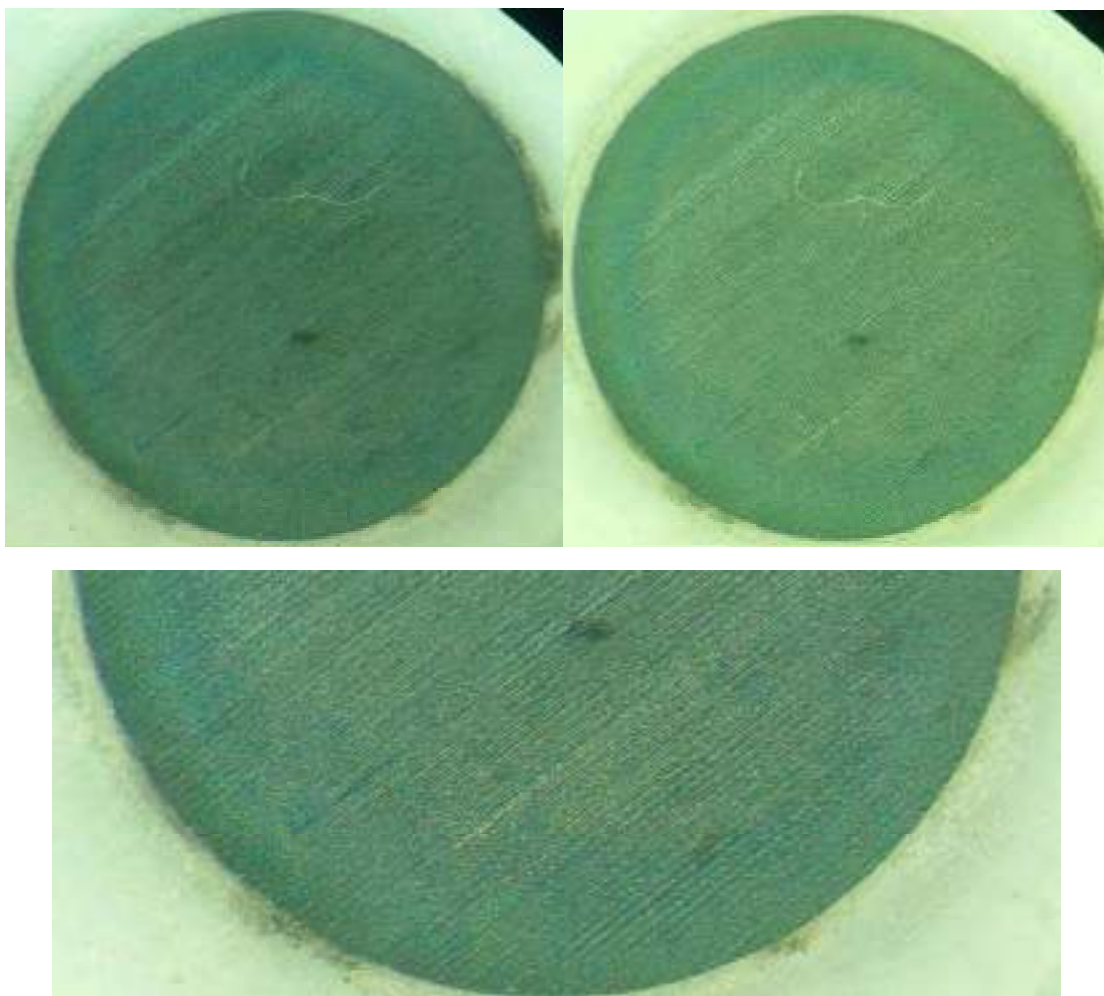
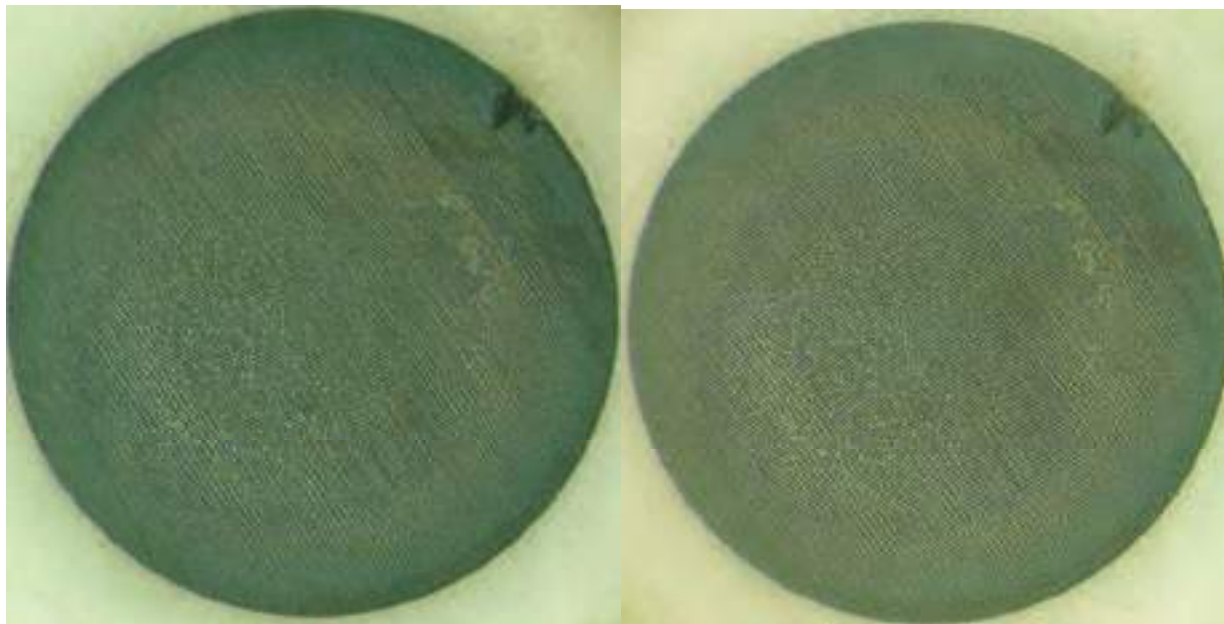


Рисунок Б.43. Електрод GC-LIPSS (код 3) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).



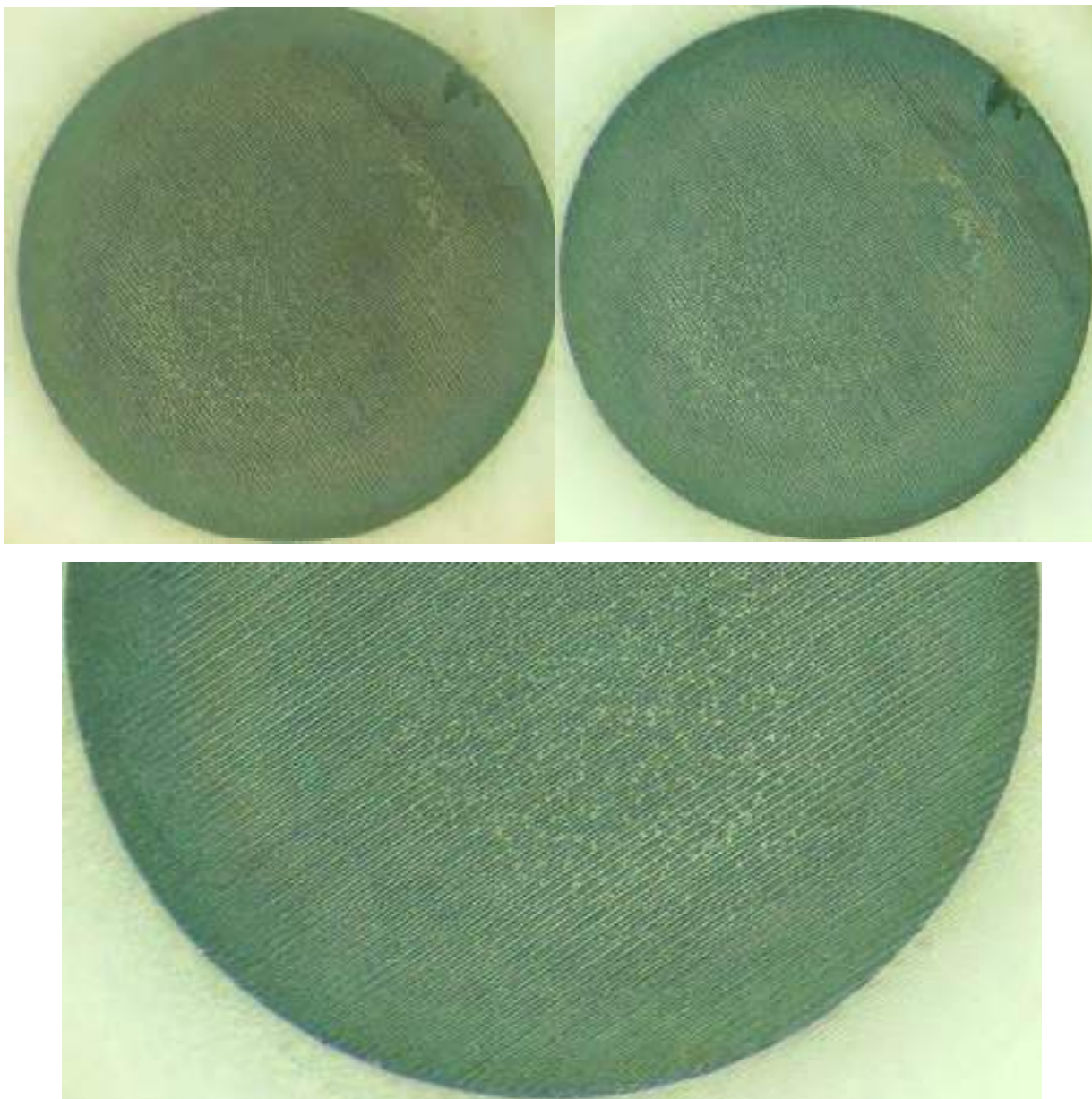
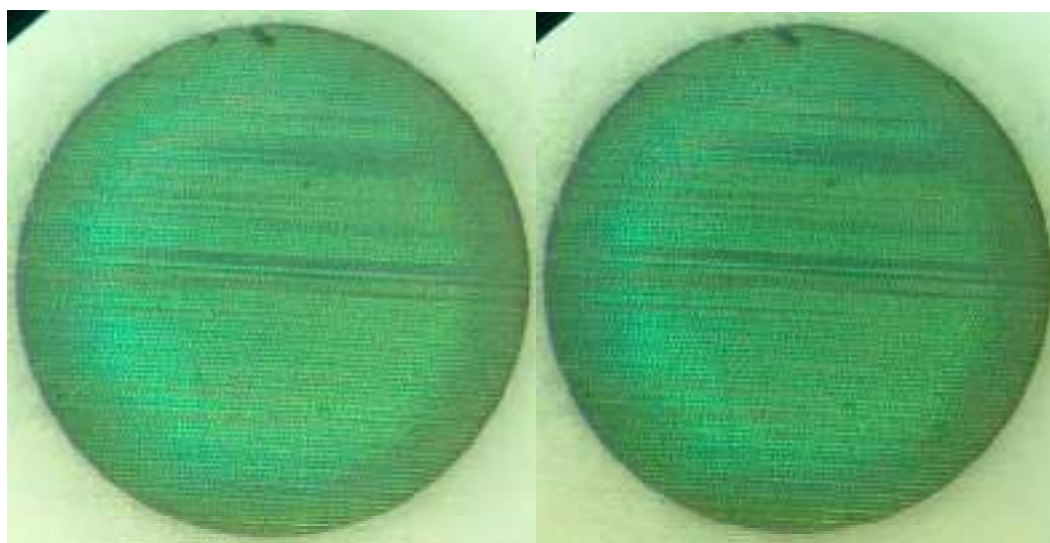
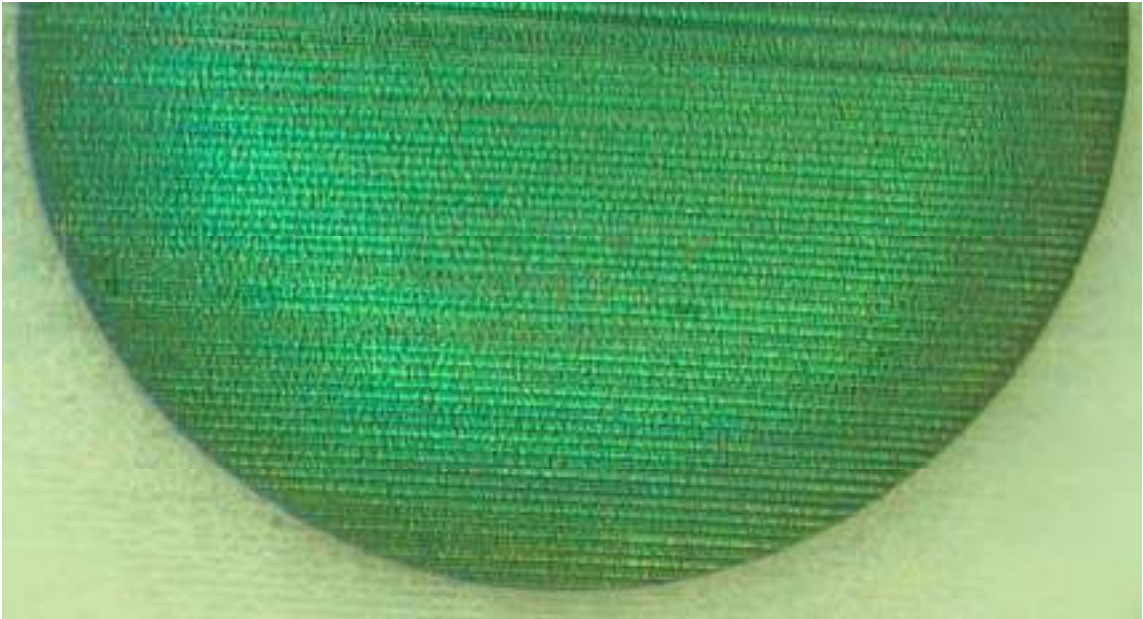
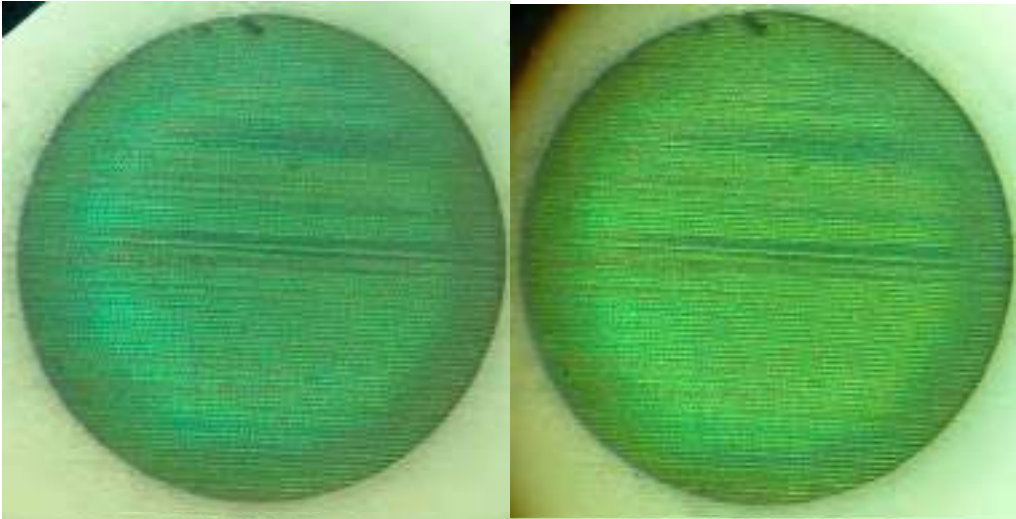


Рисунок Б.44. Електрод GC-LIPSS (код 4) із плівкою (5% Ru(Phen)/PVB).





Додаток В. Дослідження ЕХЛ властивостей перовськітних наноматеріалів.**Додаток В.1. Фотомікроскопія отриманих плівок перовскітів.**

Фотомікроскопія плівок вказує на візуальні відмінності у зернистості плівок.

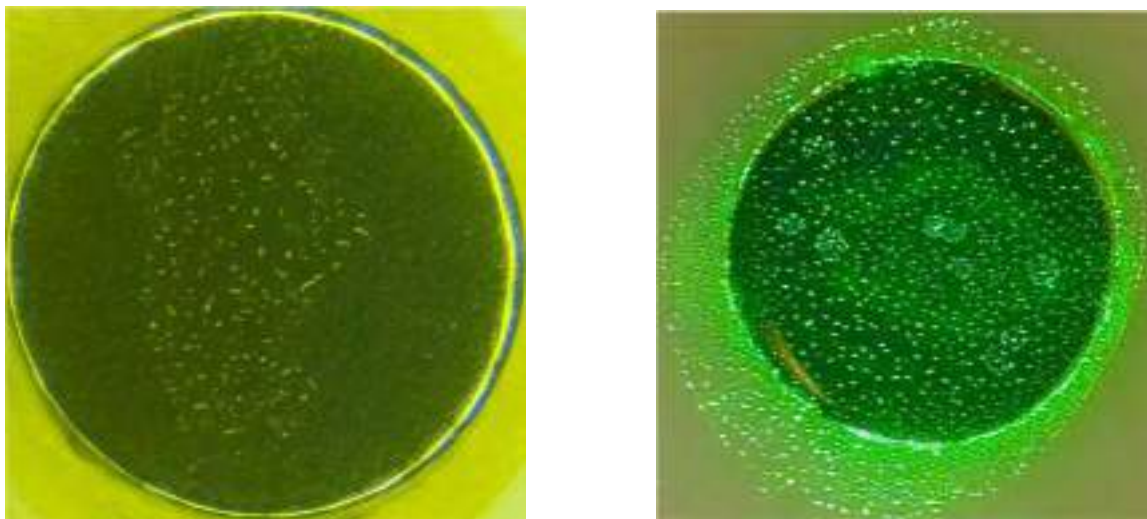


Рисунок В.1. Фотомікроскопія плівок, отриманих природнім висиханням. Зліва знімок поверхні при підсвіченні білим світлом, справа – в УФ-світлі. Електроди різні.

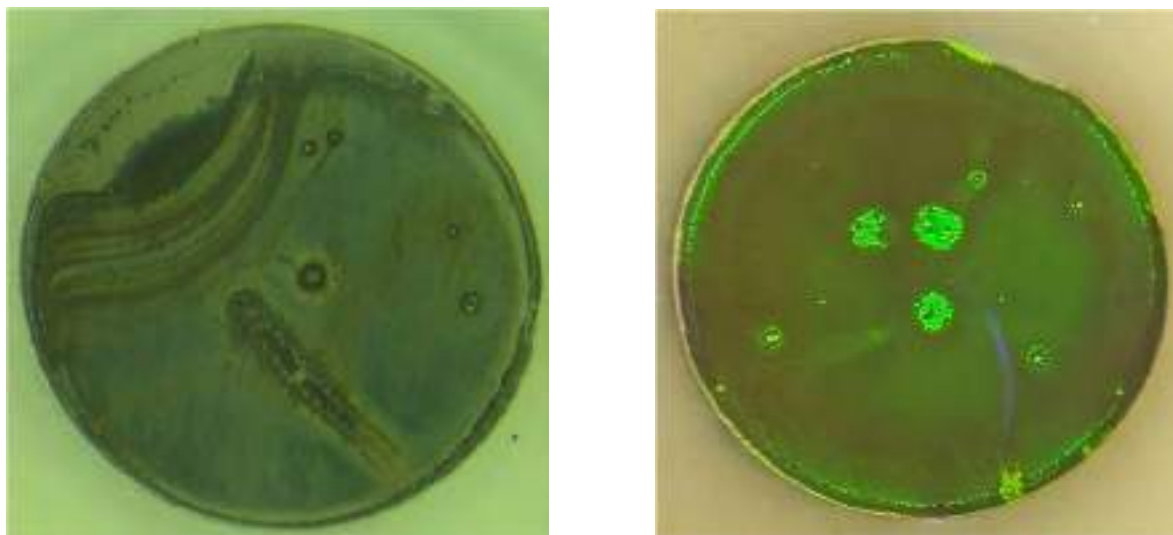


Рисунок В.2. Фотомікроскопія плівок, отриманих швидким висиханням. Зліва знімок поверхні при підсвіченні білим світлом, справа – в УФ-світлі. Електроди різні.

Дослідження натурального випаровування на підшарі біфенілів (8 мкл)

Рисунок В.3. Фотографії електродів із 8 мкл розчину перовськітів на них.

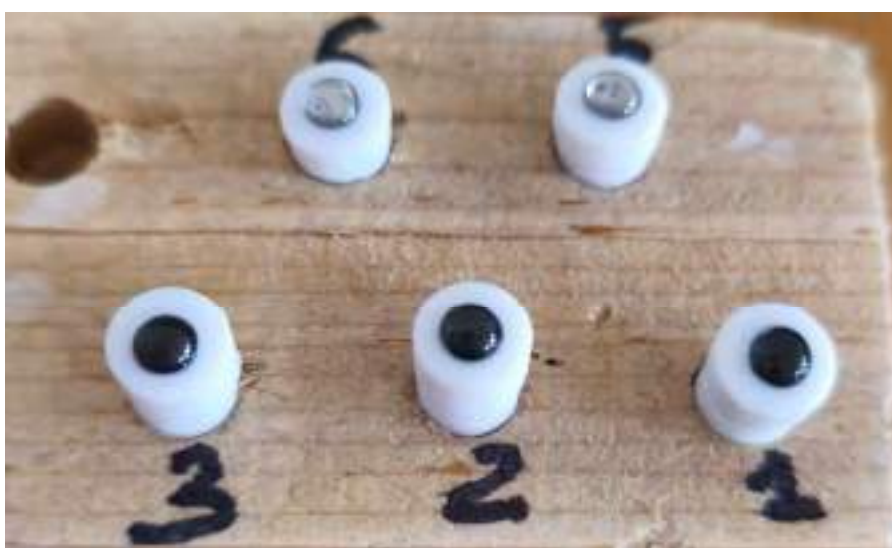
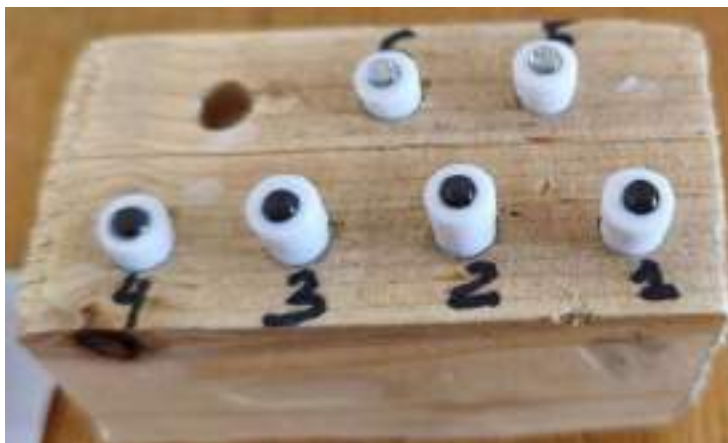


Рисунок В.4. Електрод GC-1: 8 мкл перовськіту із природнім висиханням на підшарі продуктів окиснення ТФБ.

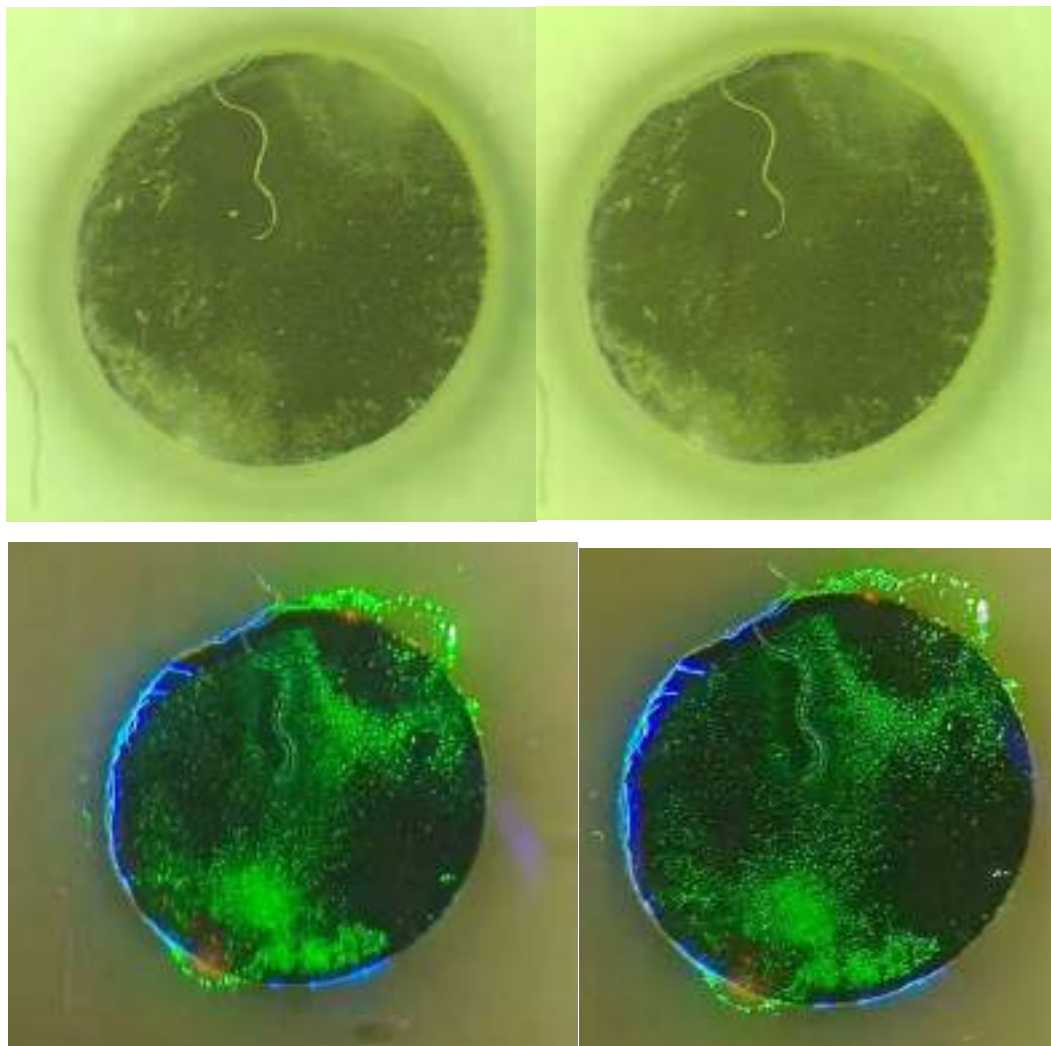
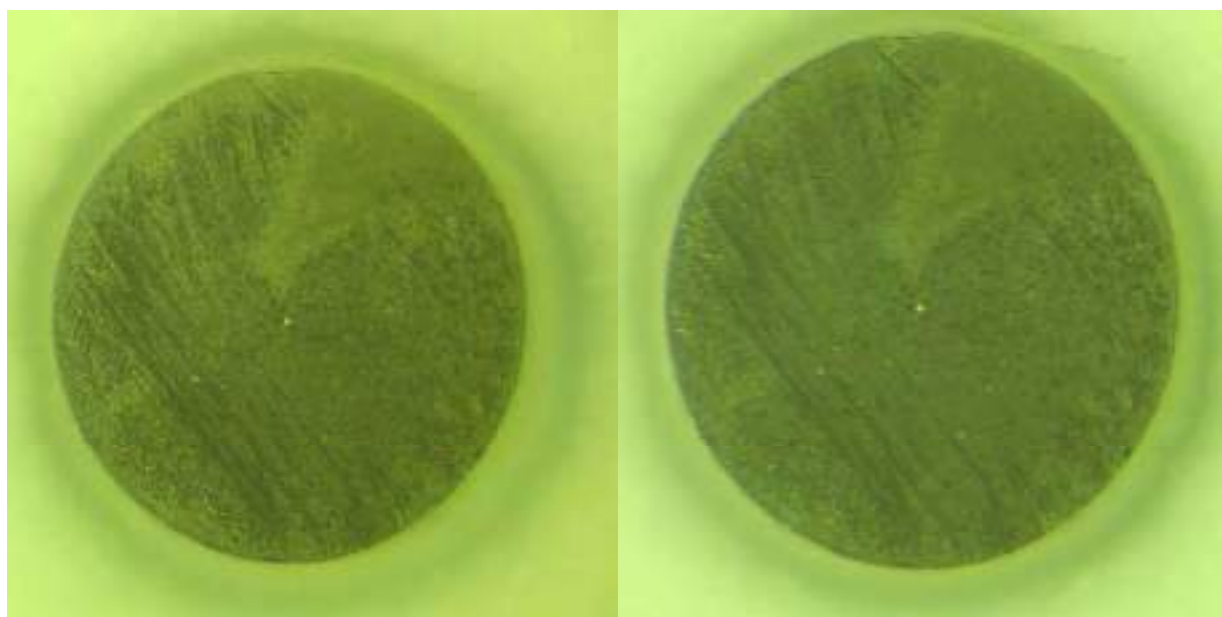


Рисунок В.5. Електрод GC-2: 8 мкл перовськіту із природнім висиханням на чистому полірованному електроді, без підшару.



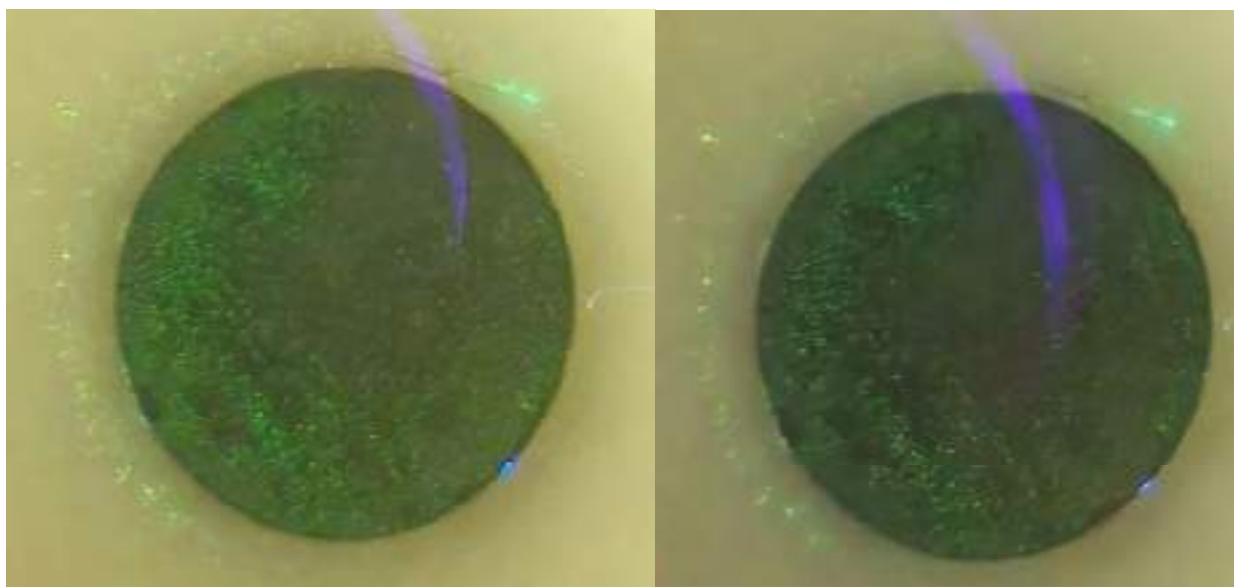
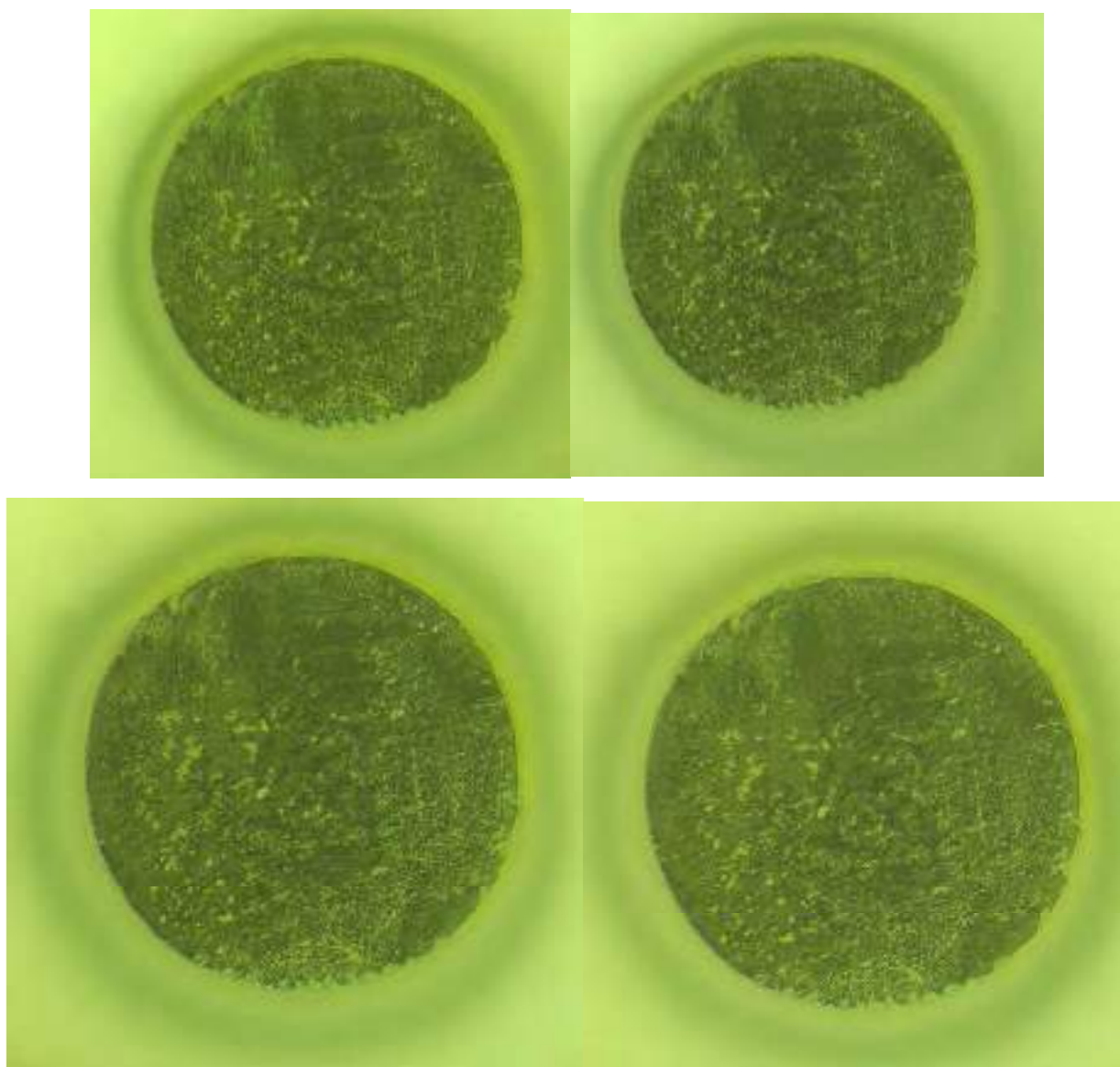


Рисунок В.6. Електрод GC-3: 8 мкл перовськіту із природнім висиханням на підшарі продуктів окиснення ТФБ.



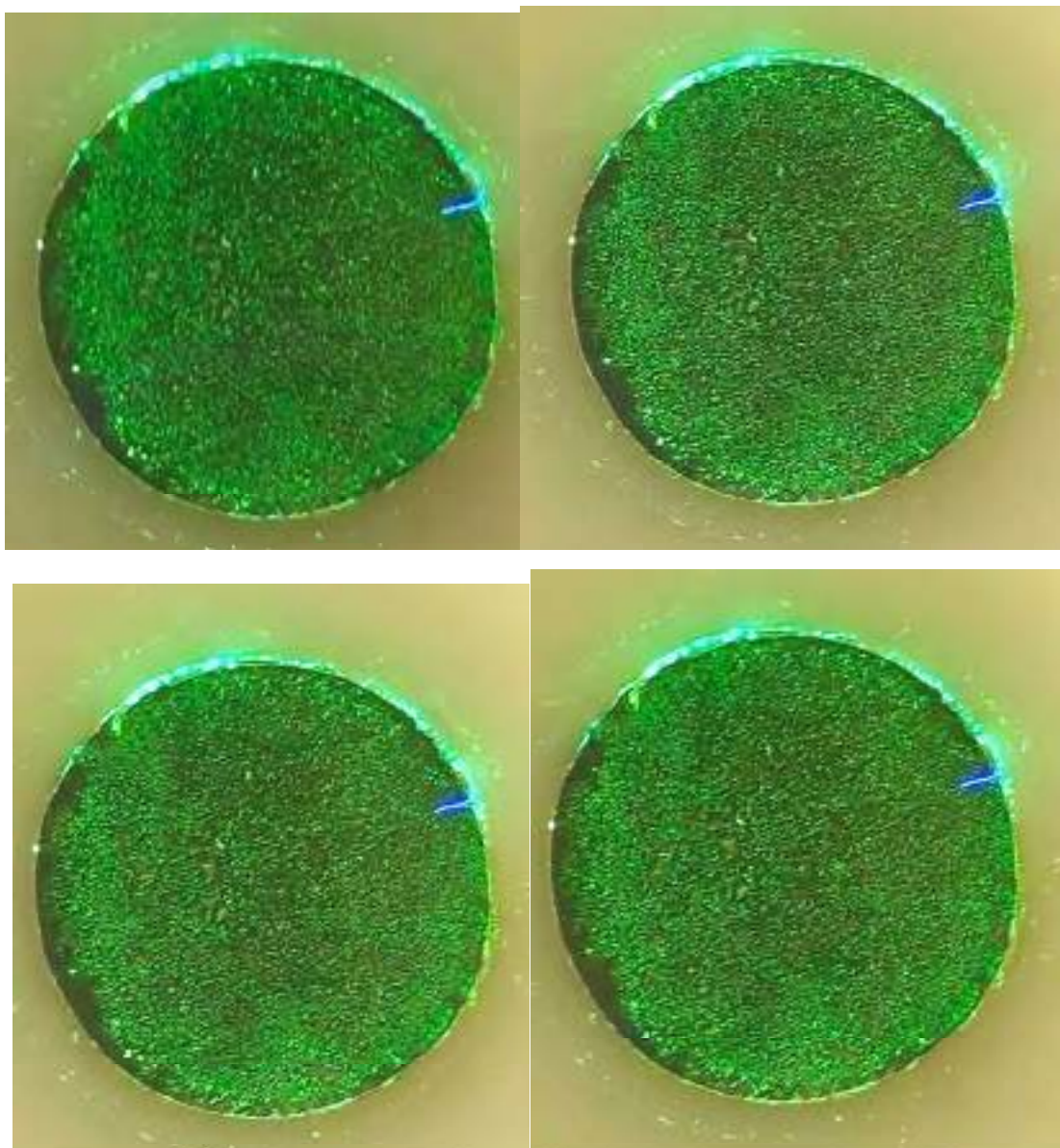
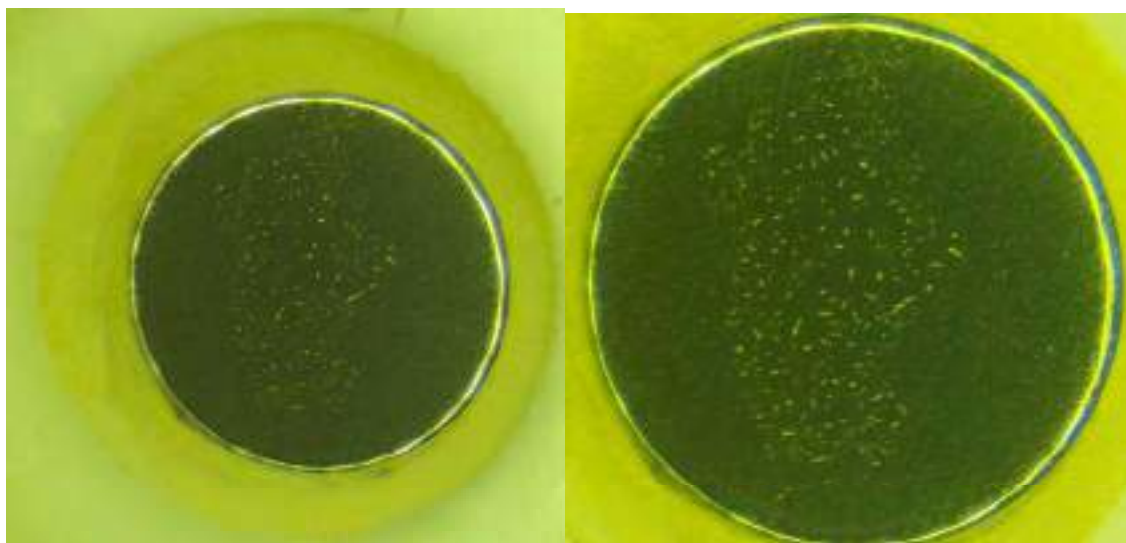


Рисунок В.7. Електрод GC-4: 8 мкл перовськіту із природнім висиханням на чистому полірованному електроді, без підшару.



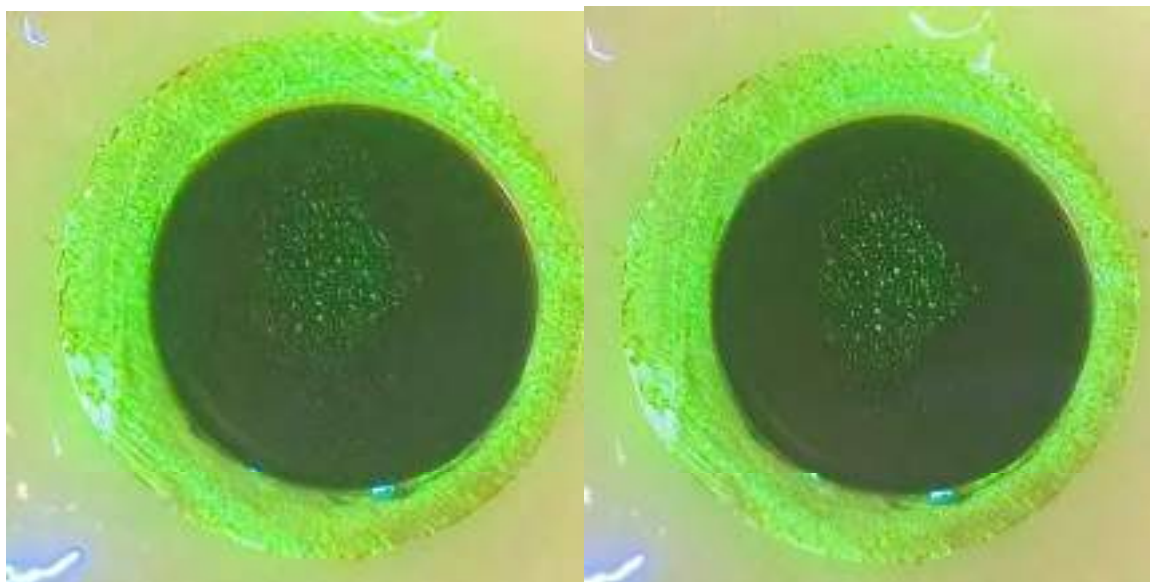


Рисунок В.8. Електрод SS-5: 8 мкл перовськіту із природнім висиханням на підшарі продуктів окиснення ТФБ.

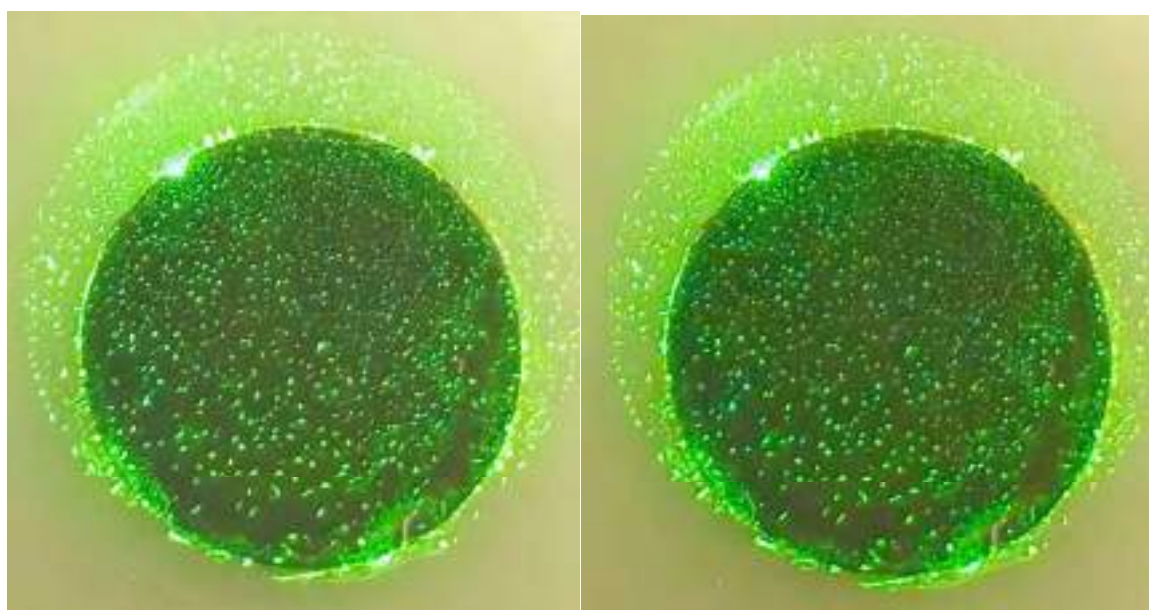
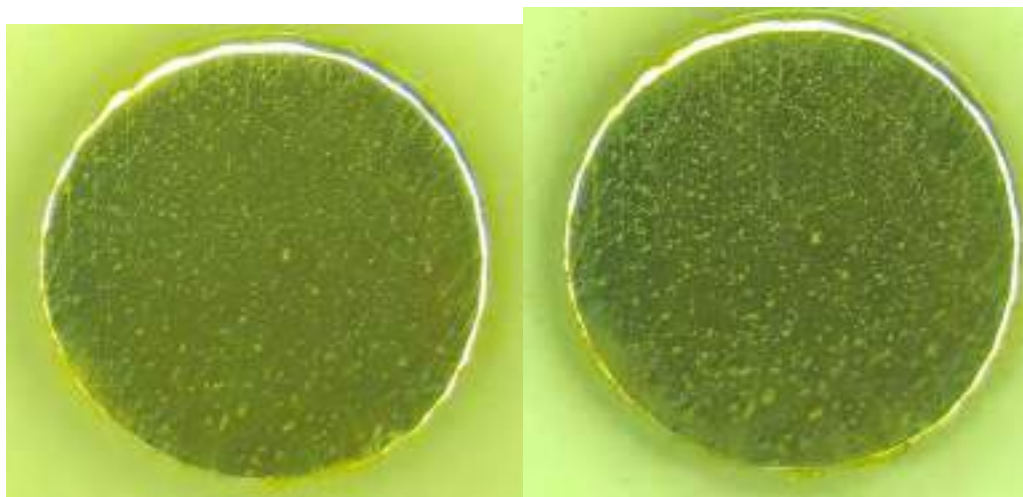


Рисунок В.9. Електрод SS-6: 8 мкл перовськіту із природнім висиханням на чистому полірованному електроді, без підшару.

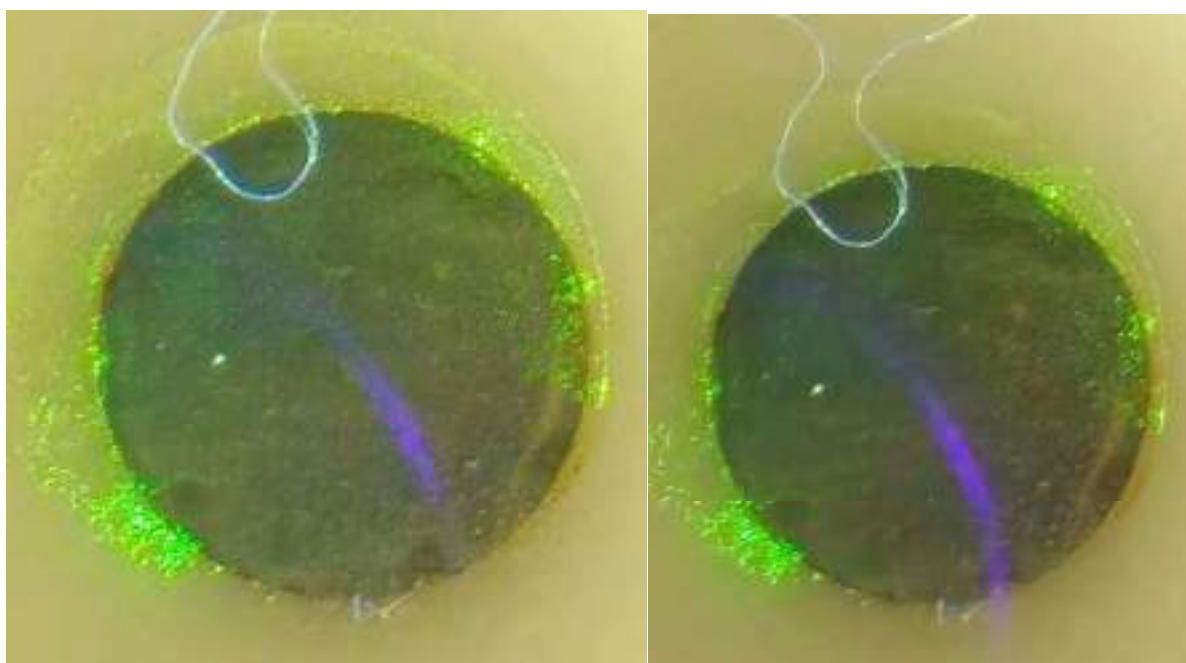
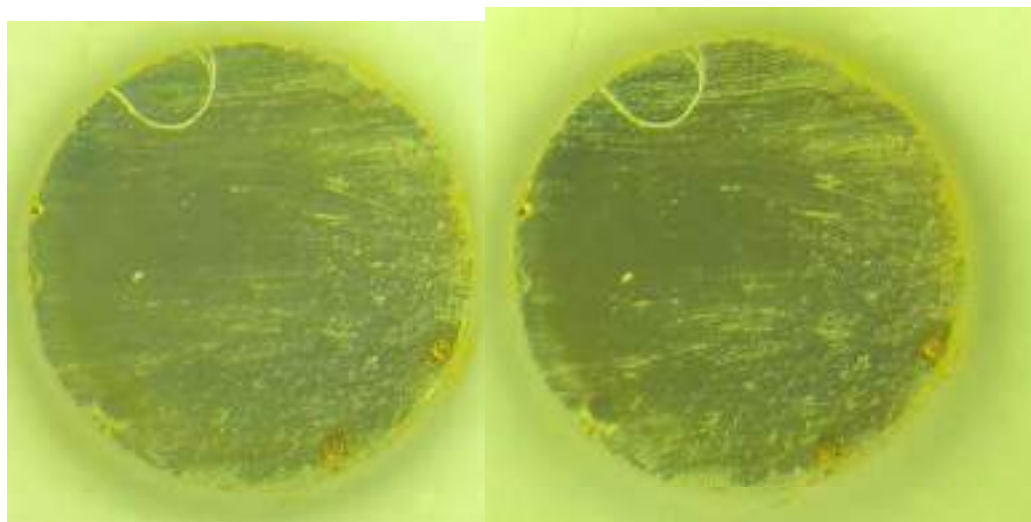


Рисунок В.10. Порівняння фотолюмінесценції до та після електролізу

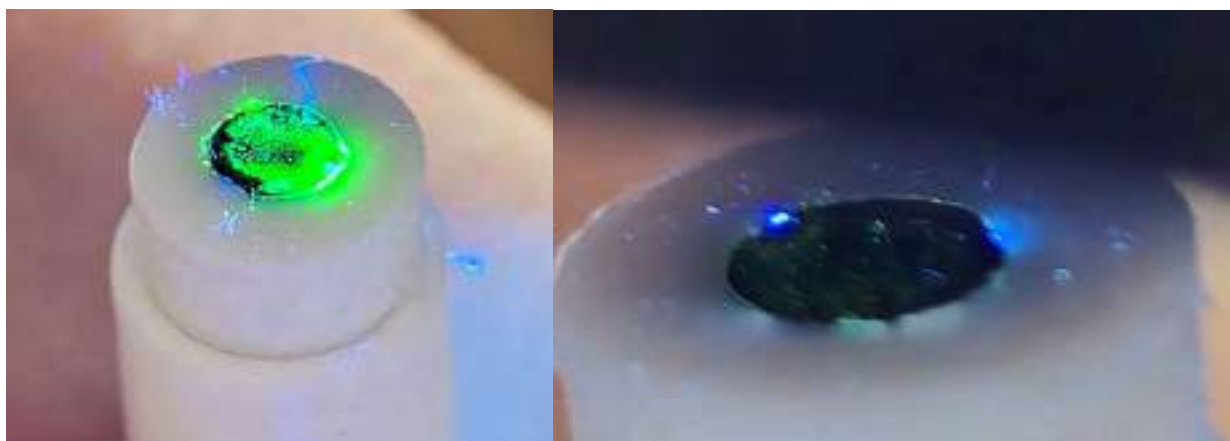


Рисунок В.11. Електрод GC-1: 5 мкл перовськіту із природнім висиханням
на підшарі продуктів окиснення ТФБ.

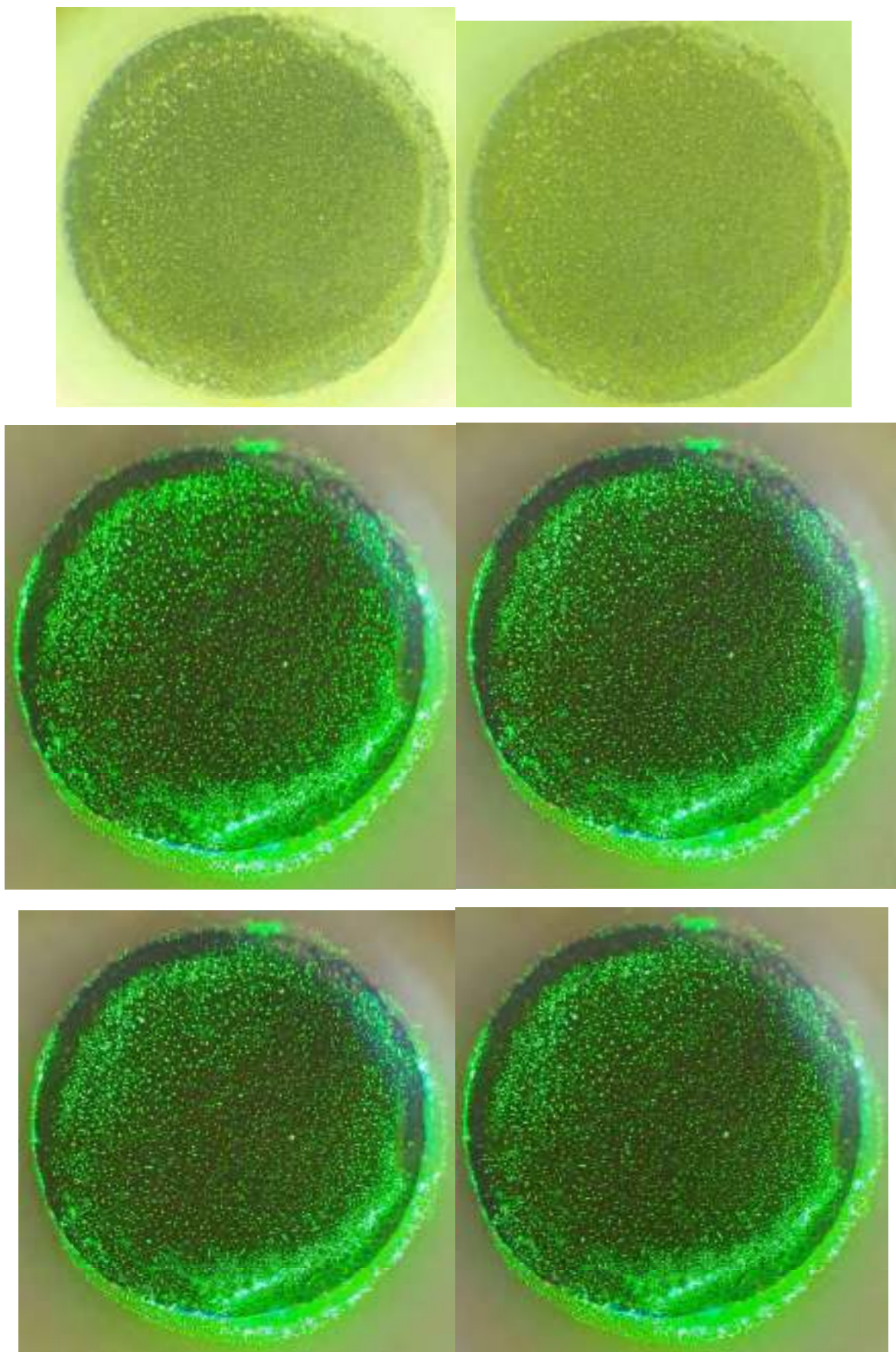
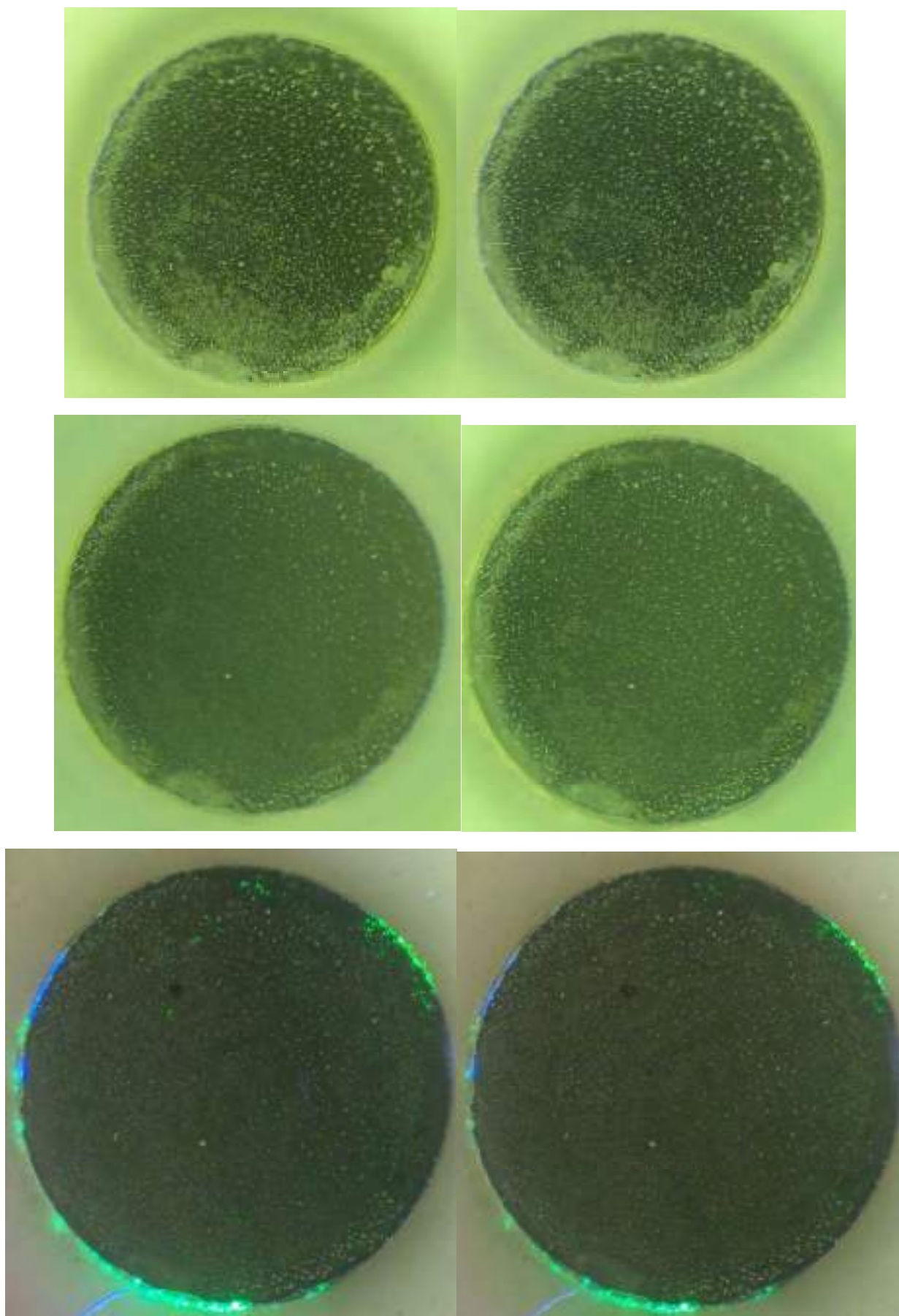


Рисунок В.12. Електрод GC-1: 5 мкл перовськіту із природнім висиханням
на підшарі продуктів окиснення ТФБ. Після електролізу



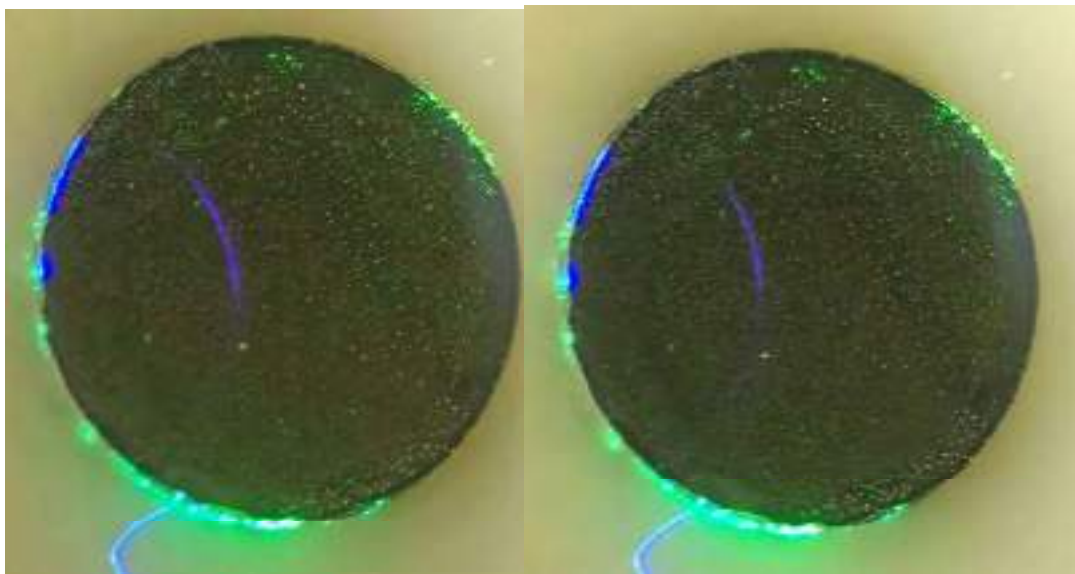
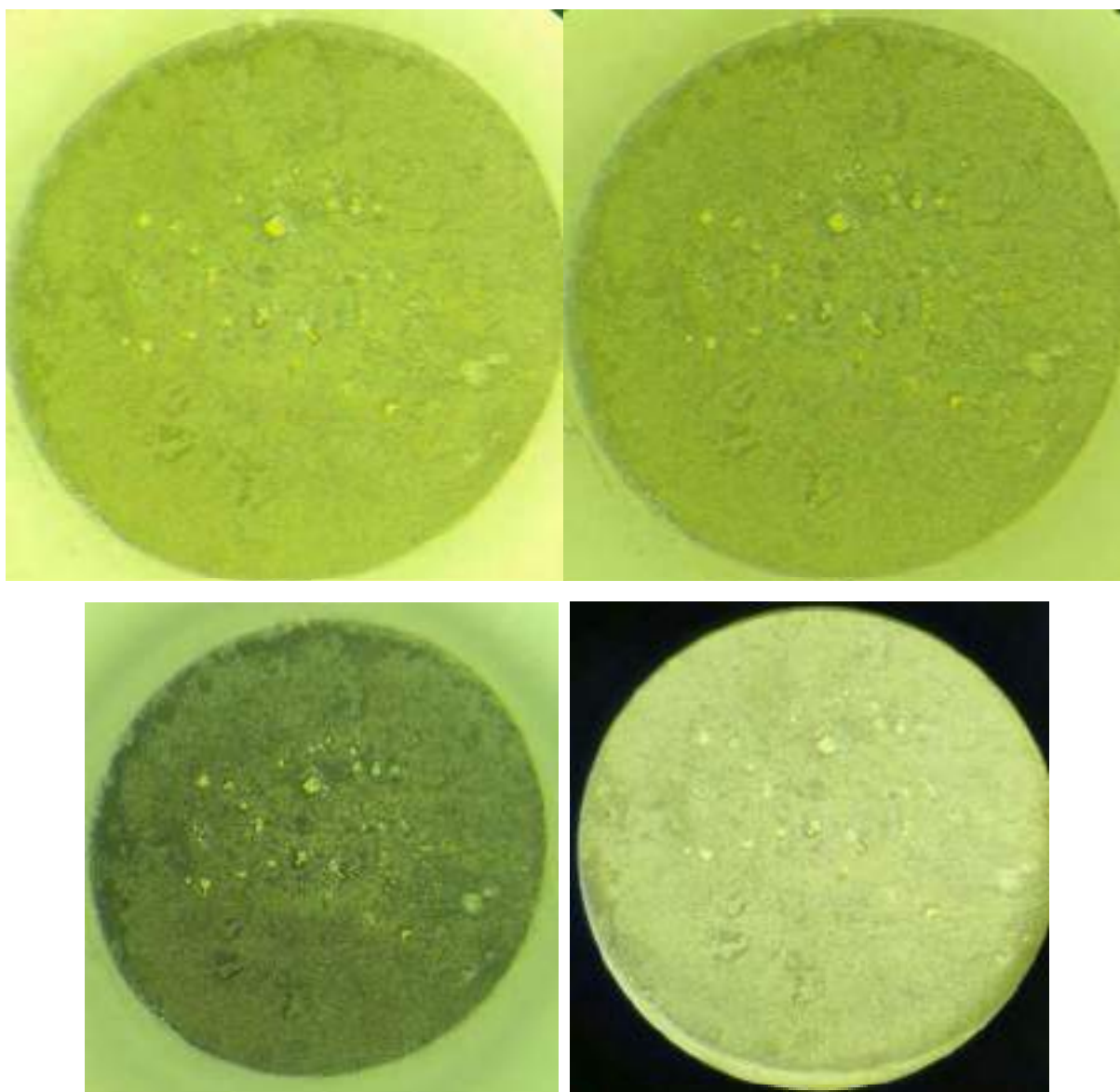
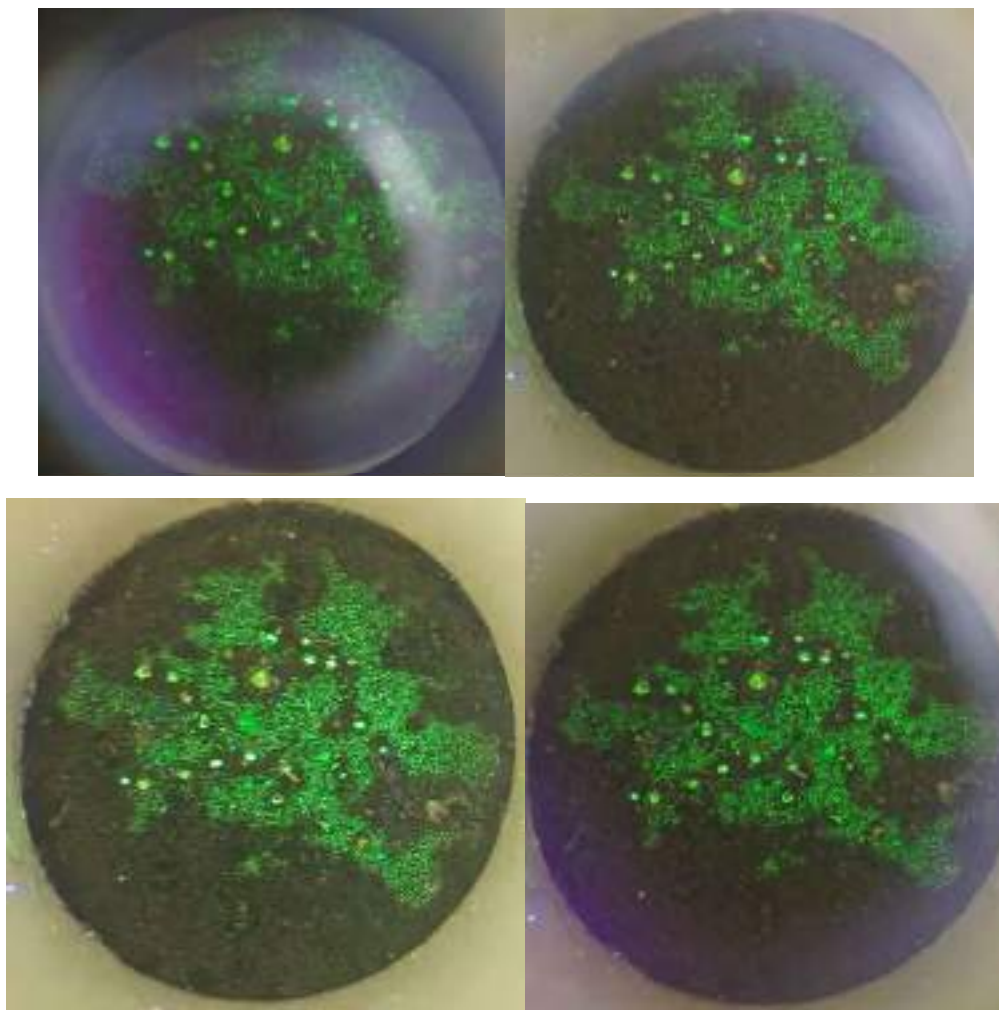


Рисунок В.13. Електрод GC-2: 5 мкл перовськіту із природнім висиханням на чистому полірованному електроді, без підшару.





Додаток В.2. АСМ знімки поверхні плівки перовськітів.

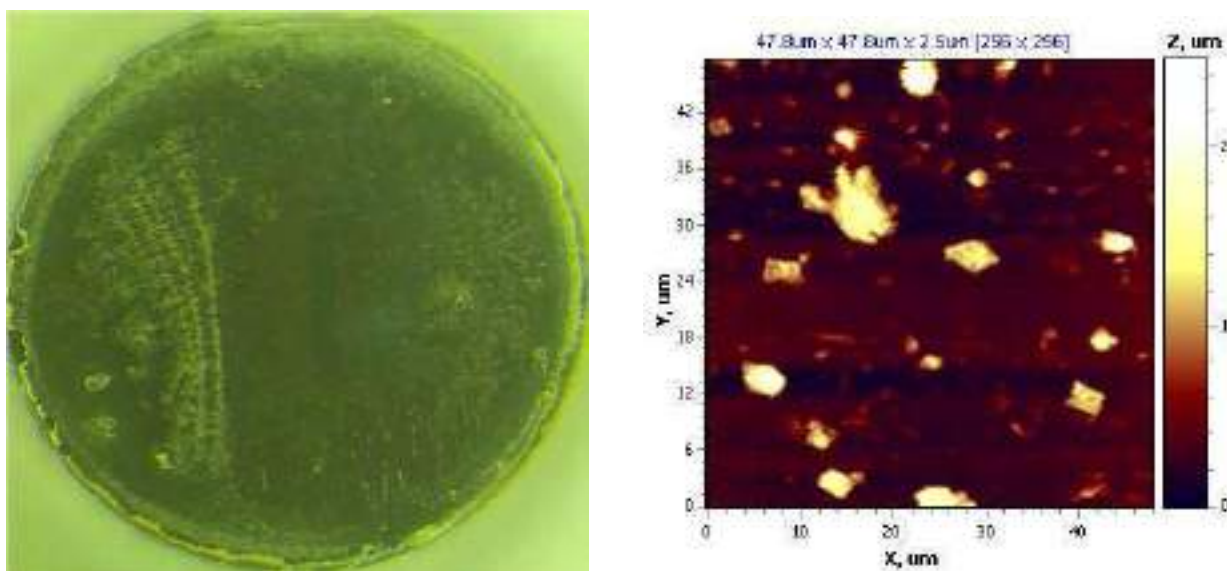


Рисунок В.14. Фотомікроскопія плівки, утвореної природнім висиханням (зліва), та відповідні АСМ знімки цієї плівки на різних масштабах у 2D проекції (справа).

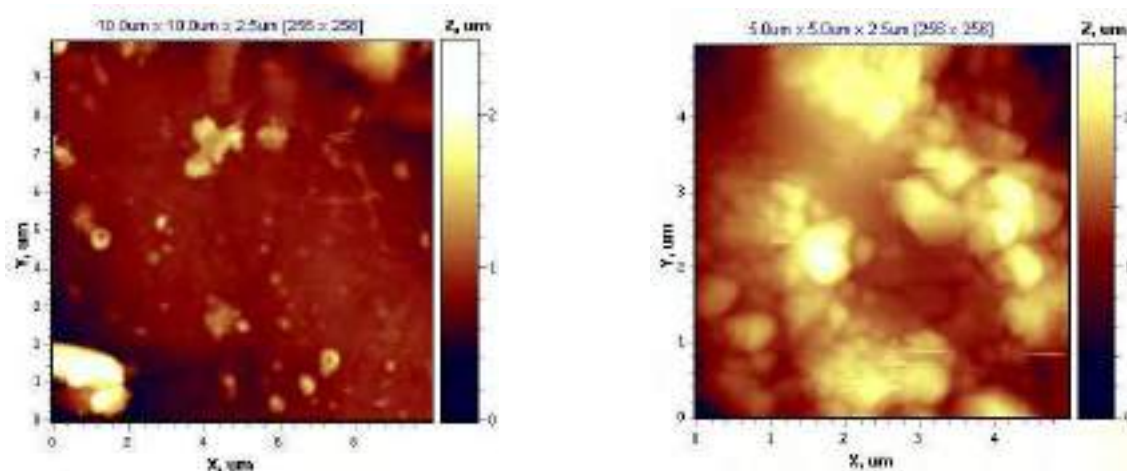


Рисунок В.15. АСМ знімки плівки для довгого висихання на різних масштабах у 2D проекції.

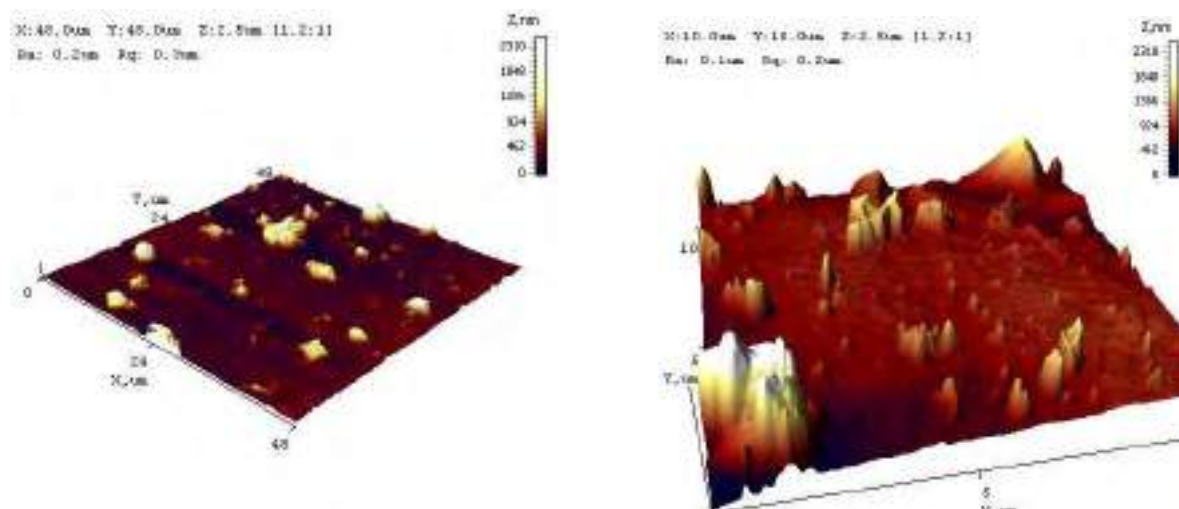


Рисунок В.16. АСМ знімки плівки для довгого висихання на різних масштабах у 3D проекції.

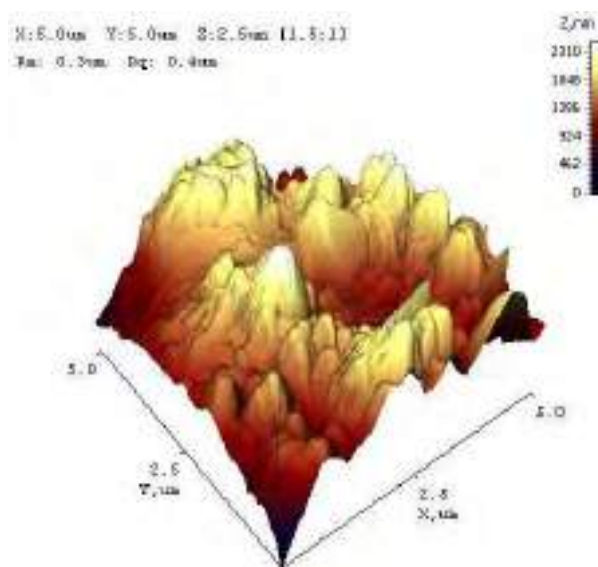


Рисунок В.17. АСМ знімки плівки для довгого висихання на у 3D проекції.

Додаток В.3. Відомості щодо особливостей перовськітів із анодними сореагентами

Зміна об'єму краплі розчину перовськіту (з 5 до 8 мкл) при формуванні плівок термічним методом не призводила до значних змін в інтенсивності ЕХЛ-сигналу. Спроби модифікації плівок додаванням полівінілбутиралю (у плівку або поверх неї) також не призвели до збільшення сигналу.

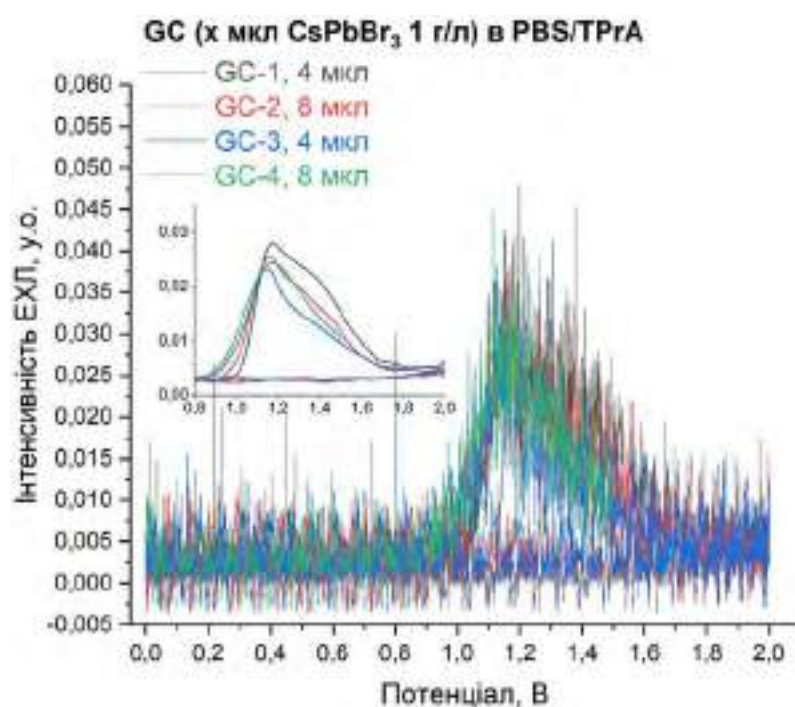


Рисунок В.18. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований, від об'єму розчину для нанесення і подальшого висихання. На вкладеному графіку згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок).

Набагато більший вплив мала концентрація перовськіту у вихідному розчині. Досліджено концентрації 0,4; 0,6; 0,8 та 1,0 г/л. Залежність інтегралу ЕХЛ-сигналу від концентрації загалом очікувана: збільшення концентрації корелює зі зростанням інтенсивності. Однак при 1,0 г/л інтеграл сигналу виявився нижчим, ніж для 0,8 г/л, а ЕХЛ-хвиля була зміщена в бік вищих потенціалів. Це пояснюється

агрегацією зерен при високих концентраціях, що зменшує активну поверхню та спричиняє самогасіння люмінесценції через підвищену щільність дефектів.

На вольтамперограмах тонші плівки (нижчі концентрації) демонструють вищі струми, що може свідчити про послаблення електронного переносу через потовщення плівки, за винятком плівки з концентрацією 1,0 г/л, для якої характер кривої змінюється.

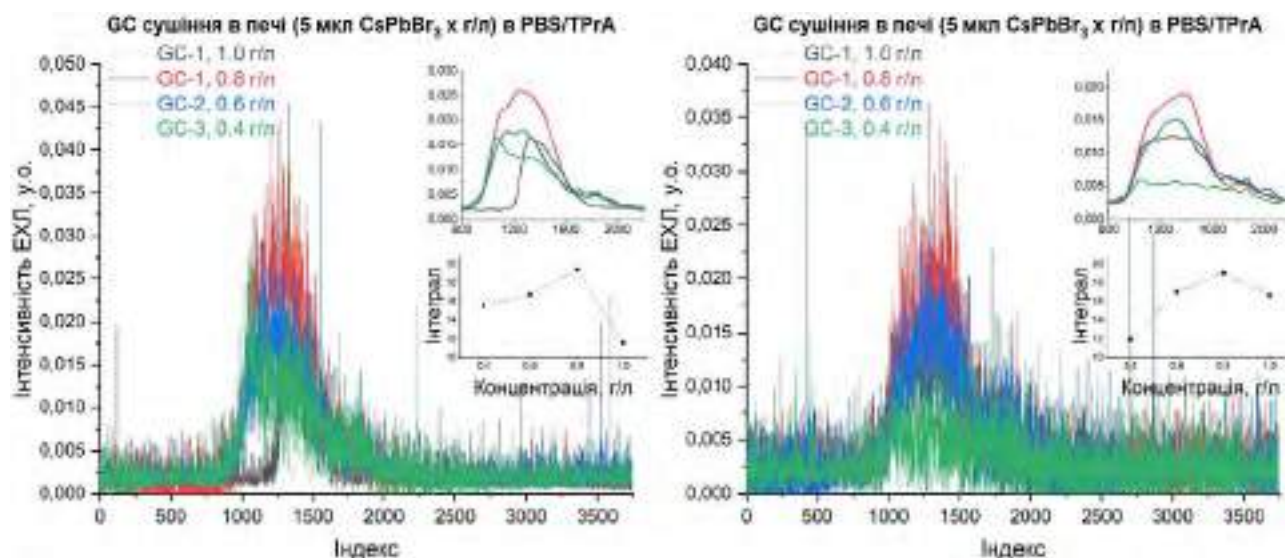


Рисунок В.19. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований, від різної концентрації перовськіту в плівці: 1,0, 0,8, 0,6, 0,4 г/л. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок), а також залежність інтегралу під кривою ЕХЛ від концентрації плівки.

Для системи ТПА на чистому електроді спостерігається електрохімічна хвиля окиснення близько 1,1 В. На електроді з перовскітною плівкою ця хвиля зміщується до ~1,2 В та стає менш вираженою, при цьому з'являється додаткова хвиля при ~1,7 В, що може бути пов'язана з внутрішніми процесами у перовскітній плівці. Зі збільшенням швидкості сканування рівень струмів зростає, а хвилі зсуваються в бік вищих потенціалів, що вказує на комбінований контроль процесу: дифузію реагенту в розчині та уповільнений переніс заряду через напівпровідникову структуру плівки.

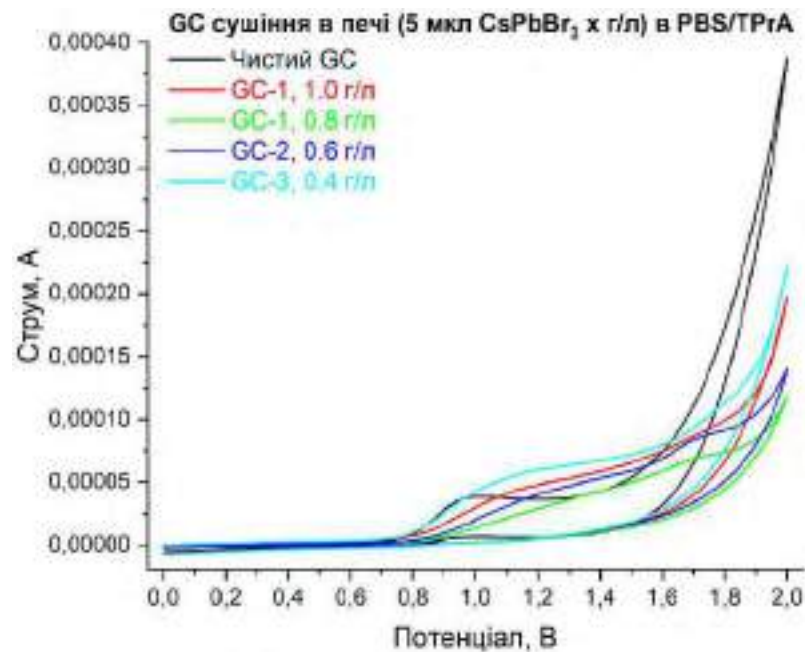


Рисунок В.20. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований, від різної концентрації перовськіту в плівці: 1,0, 0,8, 0,6, 0,4 г/л.

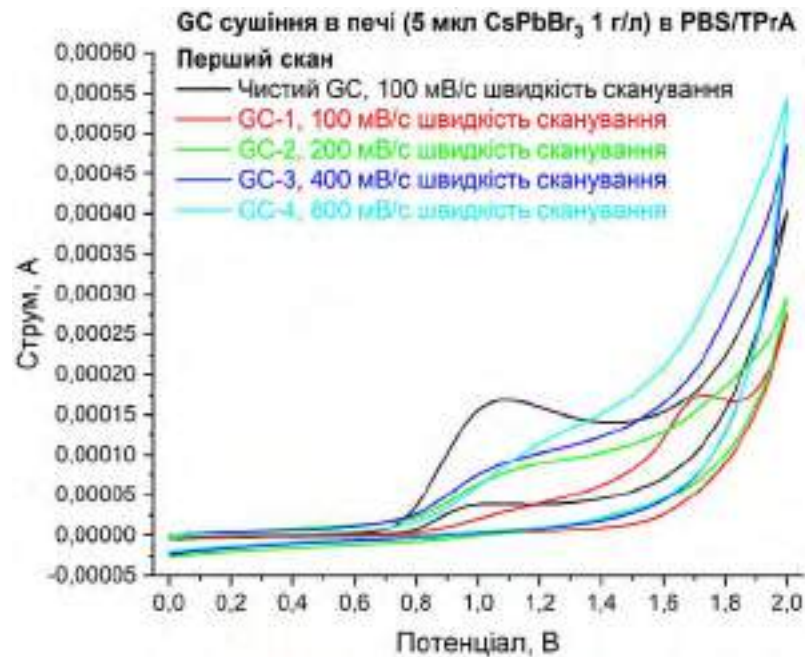


Рисунок В.21. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів без та з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований, від швидкості сканування: 100, 200, 400 та 800 мВ/с. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок).

Зміщення анодних хвиль у бік вищих потенціалів при вищих швидкостях сканування свідчить про наявність внутрішнього опору плівки, спричиненого дефектами кристалічної структури, межами зерен та іонною міграцією Br^- . При аналізі ЕХЛ-кривих спостерігається зростання інтенсивності світіння зі збільшенням швидкості сканування, що зумовлено меншим деструктивним впливом електролізу на плівку при швидшому проходженні потенціалів.

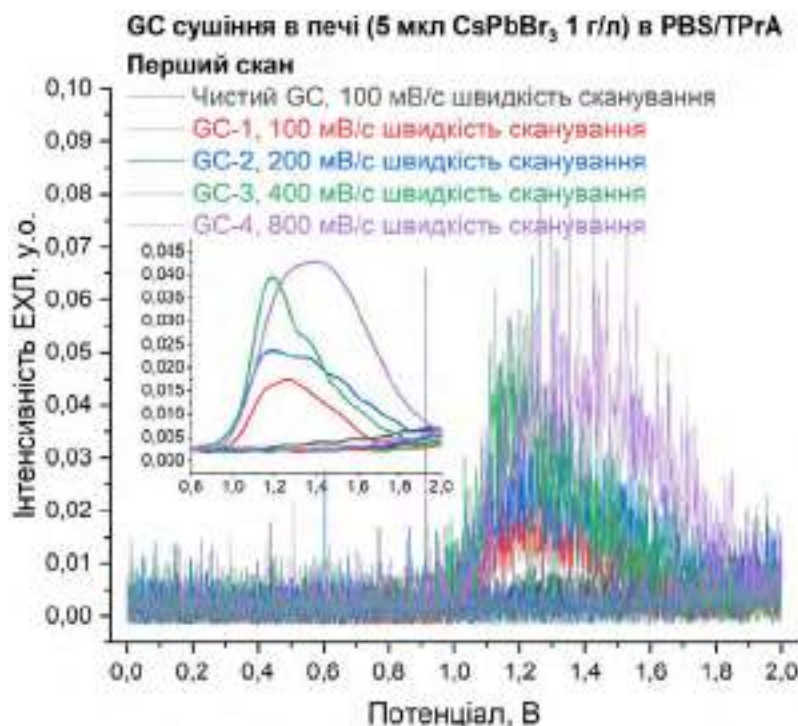


Рисунок В.22. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів без та з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 10 ммоль/л ТПА у ФБ, дегазований, від швидкості сканування: 100, 200, 400 та 800 мВ/с. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок).

Для системи ТФБН зміна швидкості сканування демонструє дещо інші закономірності. При 800 мВ/с спостерігаються електрохімічні хвилі при потенціалах $\sim 0,5$, $\sim 0,85$, $\sim 1,2$ та $\sim 1,7$ В. Перша хвиля зростає за амплітудою та зсувається до вищих потенціалів зі збільшенням швидкості сканування. Вольтамперограма при 800 мВ/с демонструє S-подібну криву: початкове різке зростання струму відображає окиснення тетрафенілборату на поверхні, після чого

струм знижується через локальне виснаження реагенту та встановлення дифузійного ліміту. Подальше підвищення потенціалу призводить до запуску додаткових окиснювальних процесів, що викликає повторне зростання струму.

Зі збільшенням швидкості сканування спостерігається характерний прояв внутрішнього опору плівки, обумовленого дефектами кристалічної структури та іонною міграцією Br^- . На ЕХЛ-кривих інтенсивність зростає, а при 400 мВ/с чітко спостерігаються дві ЕХЛ-хвилі, що свідчить про зміну кінетики відповідних реакцій окиснення ТФБН.

Також проаналізовано аскорбінову кислоту та оксалат калію як сореагенти. ЕХЛ-сигналу не виявлено, що вказує на їхню непридатність для ЕХЛ перовскітів CsPbBr_3 . Ймовірно, енергія рекомбінації радикалів цих сореагентів є недостатньою для збудження перовскітного люмінофору ($E_g \approx 2,3$ eV).

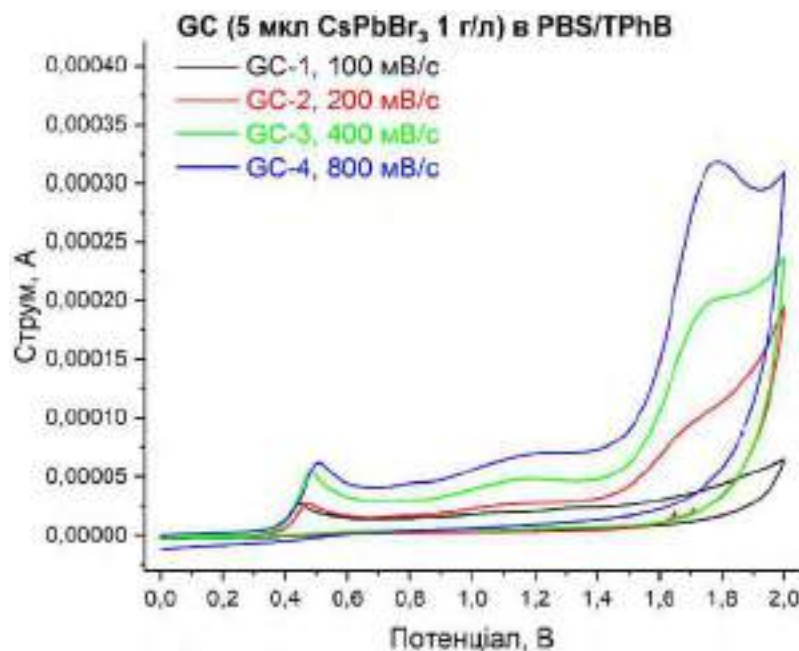


Рисунок В.23. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 1 ммоль/л ТФБН у ФБ, дегазований, від швидкості сканування: 100, 200, 400 та 800 мВ/с.

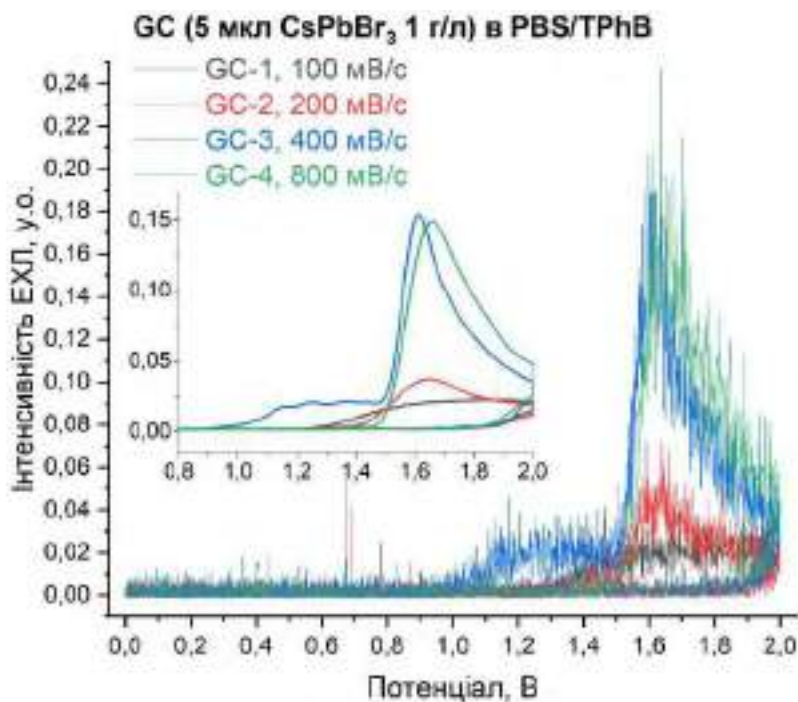


Рисунок В.24. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 1 ммоль/л ТФБН у ФБ, дегазований, від швидкості сканування: 100, 200, 400 та 800 мВ/с. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ хвилі (метод FFT, 100 точок).

Додаток В.4. Опис технології механічного структурування.

Для стандартизації механічного впливу на плівку було створено технологію механічного структурування. Для цього було використано два основні компоненти: центрифугатор для спін-коутінгу та голка з можливістю плавного руху. Для реалізації плавного руху голки застосовано принцип важеля: голку встановлювали у тримач на балці, приєднаний до шарніра. До шарніра кріпилася балка з голкою та балка з ручкою-маніпулятором, якою оператор керував вручну. Важільна система була реалізована таким чином, що відстань між голкою та шарніром була в кілька разів меншою, ніж між шарніром та ручкою-тримачем. Це мінімізувало неточність рухів руки, забезпечуючи малий та контрольований шлях голки по поверхні. Для проходження голки від центру електрода до його межі ручка-маніпулятор повинна була пройти значно більший шлях, що робило процес більш відтворюваним. Спочатку голку безперервно рухали від центру до краю, потім наносили близько 5

кругових проходів на поверхні. Вибір оптимального варіанта (безперервний рух або кругові проходи) залежав від того, який з них видаляв меншу кількість речовини з поверхні, оскільки це певною мірою залежало від дій оператора.

Додаток В.5. Відомості щодо особливостей перовськітів із катодними сореагентами.

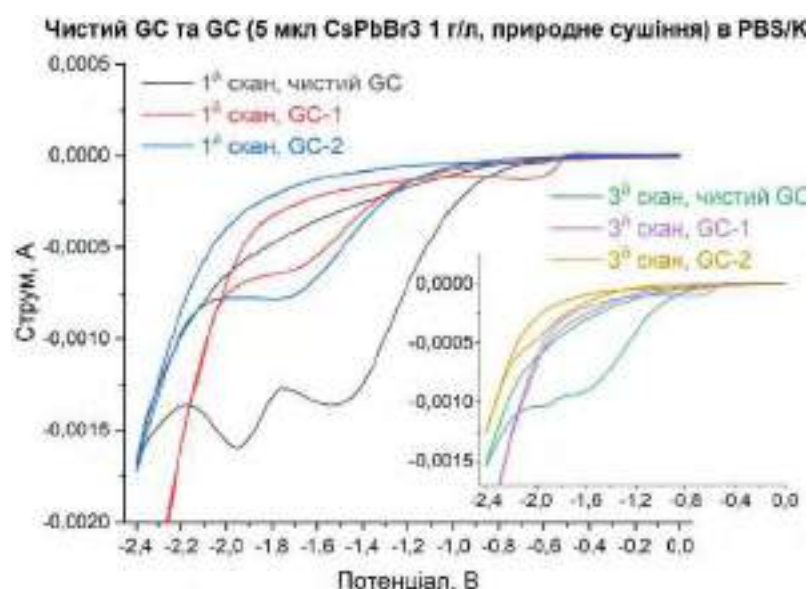


Рисунок В.25. Графіки вольтамперограм для скловуглецевих електродів без плівки та з плівкою CsPbBr₃, отримані довгим висиханням, у розчині 0,1 моль/л K₂S₂O₈ у ФБ, дегазований, для першого та третього (вкладений графік) сканувань.

Дослідження плівок перовськітів, отриманих повільним методом, виявило значні зміни в характері електролізу порівняно з чистим електродом. З чотирьох електрохімічних хвиль, характерних для чистого електрода, на плівках спостерігаються лише дві. При третьому скануванні на чистому електроді ці хвилі залишаються видимими, хоча і менш вираженими, тоді як на плівках вони майже зникають, крива гістерезису сплющується, а значення струмів стрімко знижуються.

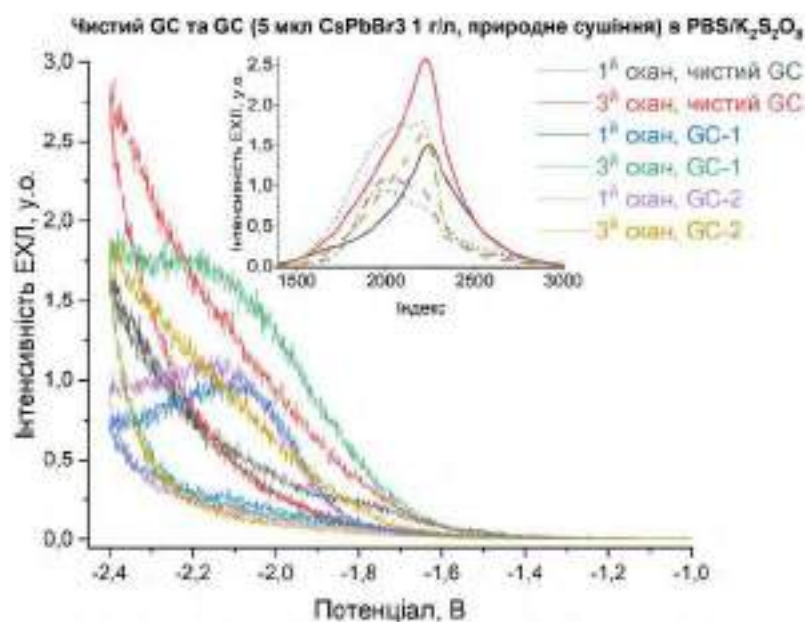


Рисунок В.26. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів без плівки та з плівкою CsPbBr₃, отримані довгим висиханням, у розчині 0,1 моль/л K₂S₂O₈ у ФБ, дегазований, для першого та третього сканування. На вкладених графіках показані розгорнуті хвилі згладжені ЕХЛ (фільтр FFT, 100 точок), де однакові електроди під час першого та третього сканування вказані лініями одного типу: суцільна – без плівки, точкові – електрод №1, пунктирна – електрод №2.

Початковий рівень ЕХЛ-сигналу для плівок є меншим, ніж для чистого електрода. Великі зерна блокують доступ іонів S₂O₈²⁻ до електродної поверхні, знижуючи ефективність генерації радикалів SO₄^{•-} та зменшуючи загальний рівень струму. Хоча для всіх електродів спостерігається зростання ЕХЛ-сигналу від 1-го до 3-го сканування, ступінь цього зростання суттєво варіює: від ~2× для GC-2 до ~6× для GC-1. Положення ЕХЛ-хвиль для плівок зміщене до менш від'ємних потенціалів. Це зміщення може бути зумовлено тим, що плівка як діелектричний бар'єр створює додаткову перенапругу, але на оголених ділянках (пінхолах) перенапруга нижча, тому ЕХЛ ініціюється раніше. Зміна форми ЕХЛ для першого та другого процесів спостерігається на плівках, тоді як на чистому електроді ці зміни відсутні.

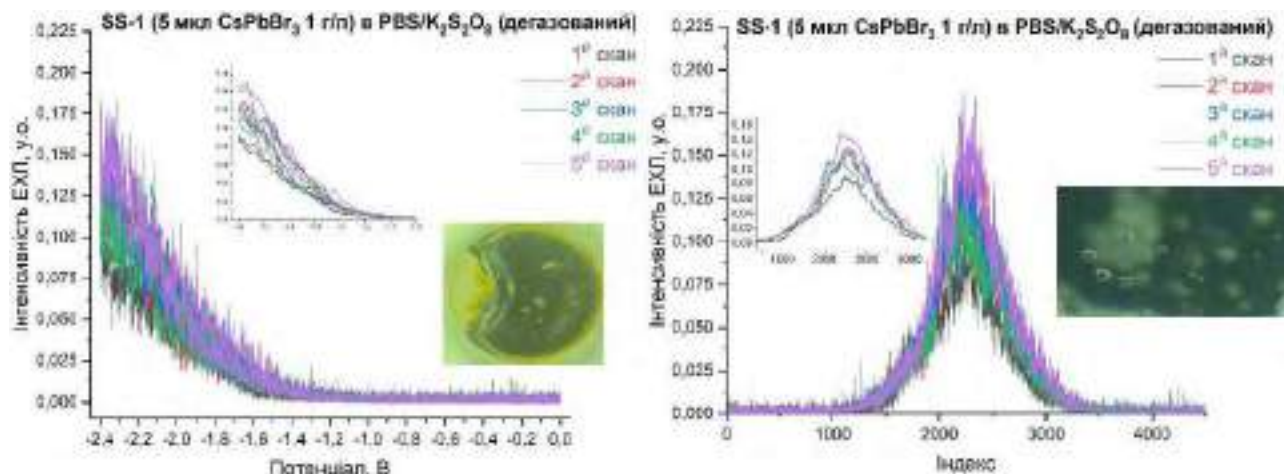


Рисунок В.27. Графіки ЕХЛ для сталевих електродів з плівкою CsPbBr_3 (швидке висихання) у розчині 0,1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ФБ, дегазований. На вкладених графіках згладжені ЕХЛ (метод FFT, 50 точок). На фотографіях знаходяться фотомікроскопія плівок (зліва) та фотографії бульбашок в краплі води, що лишається після діставання електроду з води (справа).

Сталеві електроди демонструють низький ЕХЛ-сигнал, що зумовлено безвипромінювальним переносом енергії до металевої підкладки (CPS/NSET). Форма вольтамперограм подібна до скловуглецевих, проте вони характеризуються вищими струмами, а електрохімічні хвилі зміщені до менш від'ємних потенціалів. Різниця струмів між положеннями хвиль більша, ніж для скловуглецевих електродів. При третьому скануванні струми зменшуються, а хвилі змінюють форму, що свідчить про зміну кінетики електродних процесів.

При порівнянні електродів з різним складом перовськітів (CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2) та електрода з механічним структуруванням значних відмінностей у формі вольтамперограм не виявлено, що свідчить про відсутність специфічних електрохімічних хвиль, пов'язаних зі складом перовськіту. Рівень ЕХЛ для CsPbBrCl_2 є вищим, ніж для CsPbBr_2Cl : збільшення вмісту хлору призводить до гіпсохромного зміщення (збільшення ширини забороненої зони), що корелює зі збільшенням ЕХЛ-сигналу. Конкретний механізм цього ефекту потребує подальшого вивчення. Зміна характеру першого та другого ЕХЛ-процесів також залежить від складу: для CsPbBrCl_2 другий процес розвивається швидше, і рівень

сигналу зростає інтенсивніше. Рівень ЕХЛ-сигналу кожної плівки значно перевищує сигнал чистого електрода – у 4–8 разів (0,1 у.о. для чистого електрода порівняно з 0,4 у.о. для CsPbBr_2Cl та 0,8 у.о. для CsPbBrCl_2).

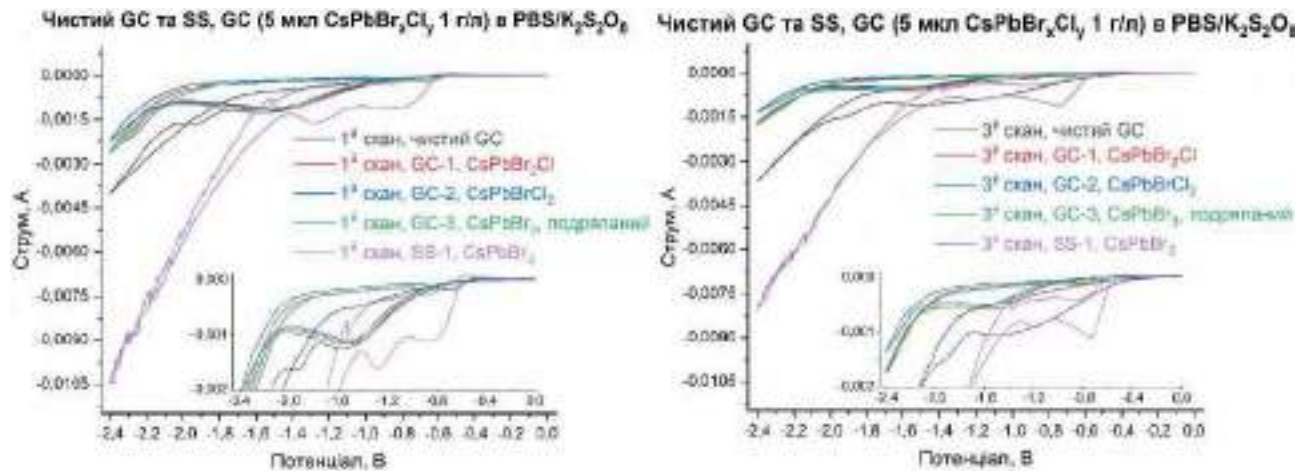


Рисунок В.28. Графіки вольтамперограм для сталевих та скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 , з механічним структуруванням (швидке висихання для усіх) у розчині 0,1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ФБ, дегазований, для першого та третього сканування. На вкладених графіках ЕХЛ показані в більш детальному вигляді.

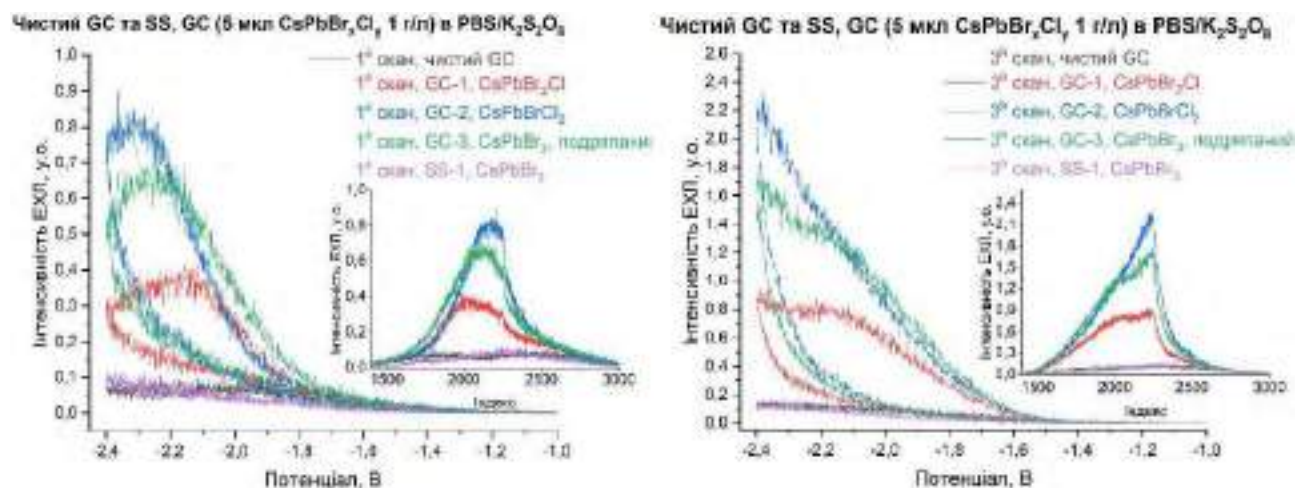


Рисунок В.29. Графіки ЕХЛ для сталевих та скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 , з механічним структуруванням (швидке висихання для усіх) у розчині 0,1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ФБ, дегазований. На вкладених графіках ЕХЛ показані в більш розгорнутому вигляді.

О Однією з проблем сталевих електродів є інтенсивне утворення бульбашок, що суттєво впливає на рівень ЕХЛ. Деградація вольтамперограми менш виражена, ніж для скловуглецю: на другому циклі електролізу електрохімічні хвилі зберігаються, хоча значення струмів поступово знижуються. Хоча H_2O_2 відомий як гасник ЕХЛ в анодних системах [50], у катодній системі $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ його вплив виявився незначним. Для перевірки електрод сканували двічі, після чого послідовно додавали 1 мкл та 9 мкл 3% H_2O_2 . Спостережуване зростання ЕХЛ (~20–30%) було порівнянне зі звичайним зростанням між послідовними сканами без H_2O_2 , що свідчить про відсутність специфічного впливу перекису на систему.

На сталевих електродах з плівкою спостерігається незначне збільшення струмів та зміщення електрохімічної хвилі до більш від'ємних потенціалів. Ймовірно, це пов'язано зі збільшенням концентрації електрохімічно активних форм кисню внаслідок розкладу H_2O_2 або із зміною рН на інтерфейсі. Інтенсивність ЕХЛ-сигналу при цьому зростає не сильніше, ніж без додавання реагентів.

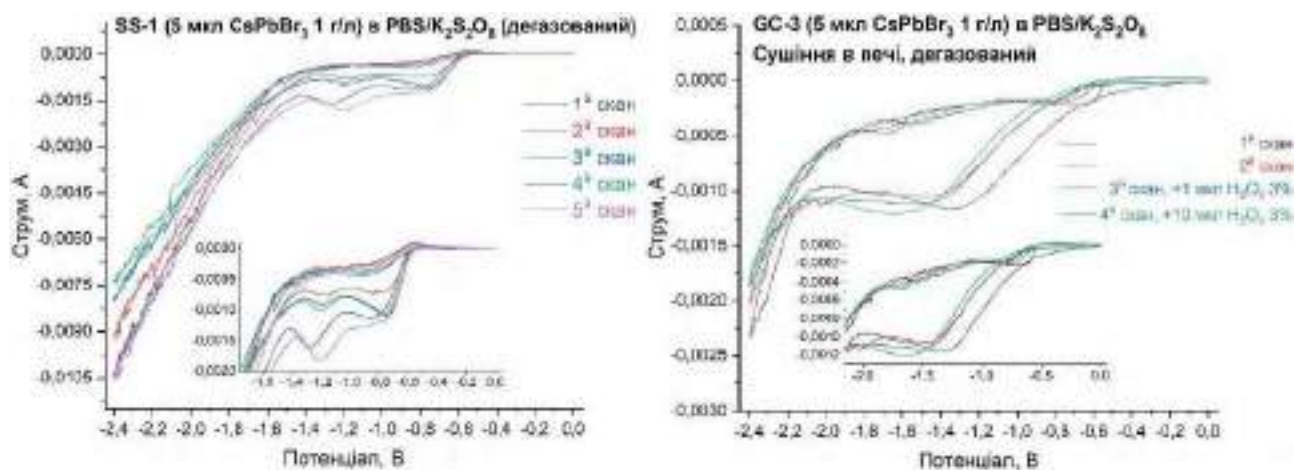


Рисунок В.30. Графіки вольтамперограм для сталевих (зліва) та скловуглецевих (справа) електродів з плівкою CsPbBr_3 (швидке висихання) у розчині 0,1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ФБ, дегазований, та з додавання перекису водню 3% (1 та 10 мкл). На вкладених графіках показані в більш детальному вигляді.

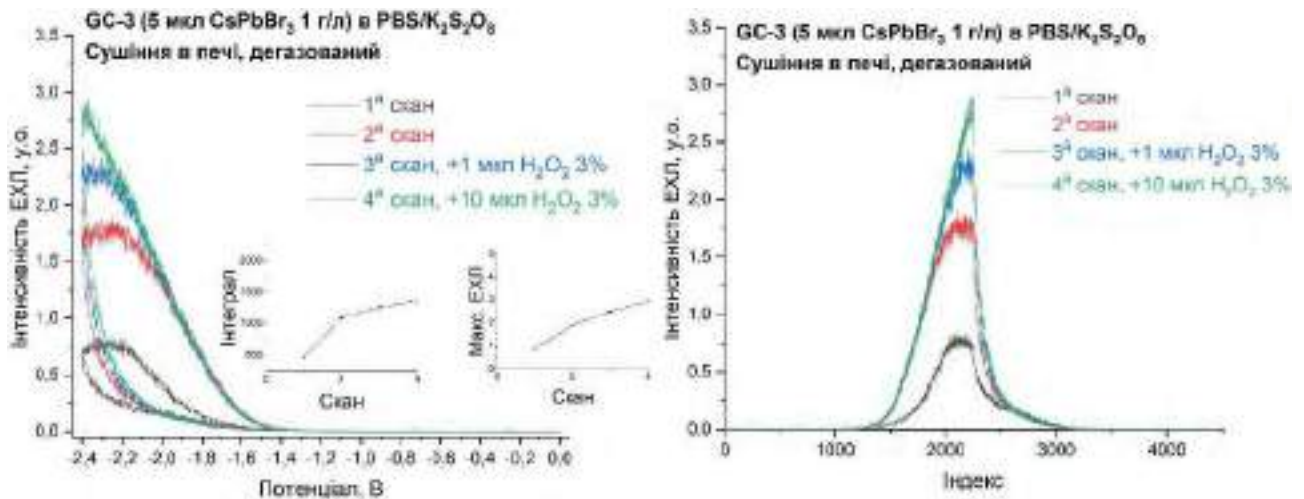


Рисунок В.31. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані швидким висиханням, у розчині 0,1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ФБ, дегазований, і з додаванням перекису водню 3% об'ємом 1 мкл та 10 мкл. На вкладених графіках показано залежність інтегралу під кривою ЕХЛ та максимального значення ЕХЛ від сканування. Справа – розгорнутий варіант графіку.

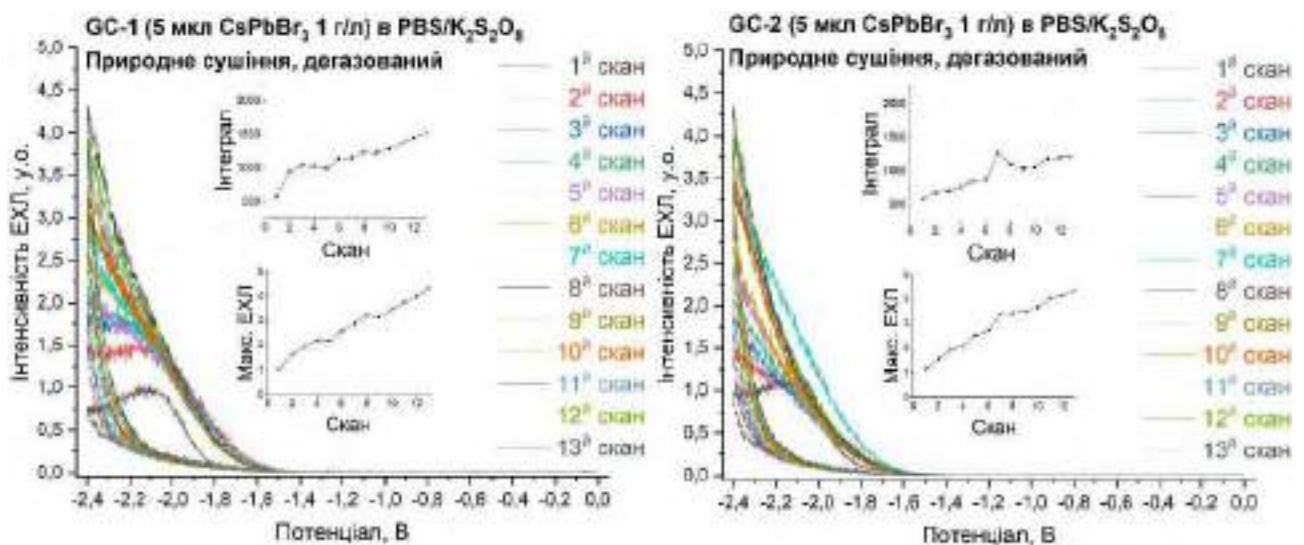


Рисунок В.32. Графіки ЕХЛ для скловуглецевих електродів з плівкою CsPbBr_3 , отримані довгим висиханням, у розчині 0,1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ФБ, дегазований. На вкладених графіках показані перші 4 сканування в більш детальному вигляді.

Положення першого та другого ЕХЛ-процесів на електродах з механічним структуруванням збігається зі стандартними результатами (-2,25 В), на відміну від плівок повільного методу (~-2,30 В, Рис. 4.30). Загальний рівень ЕХЛ-сигналу є меншим, що зумовлено як меншою кількістю люмінофору на поверхні, так і відмінностями у складі перовськіту між порівнюваними електродами. Характер зростання сигналу подібний, хоча перші сканування демонструють більш виражене розділення першого та другого процесів. Перший процес досягає пікового значення майже одразу, що пов'язано з прямим контактом оголеної поверхні електрода з розчиненим киснем.

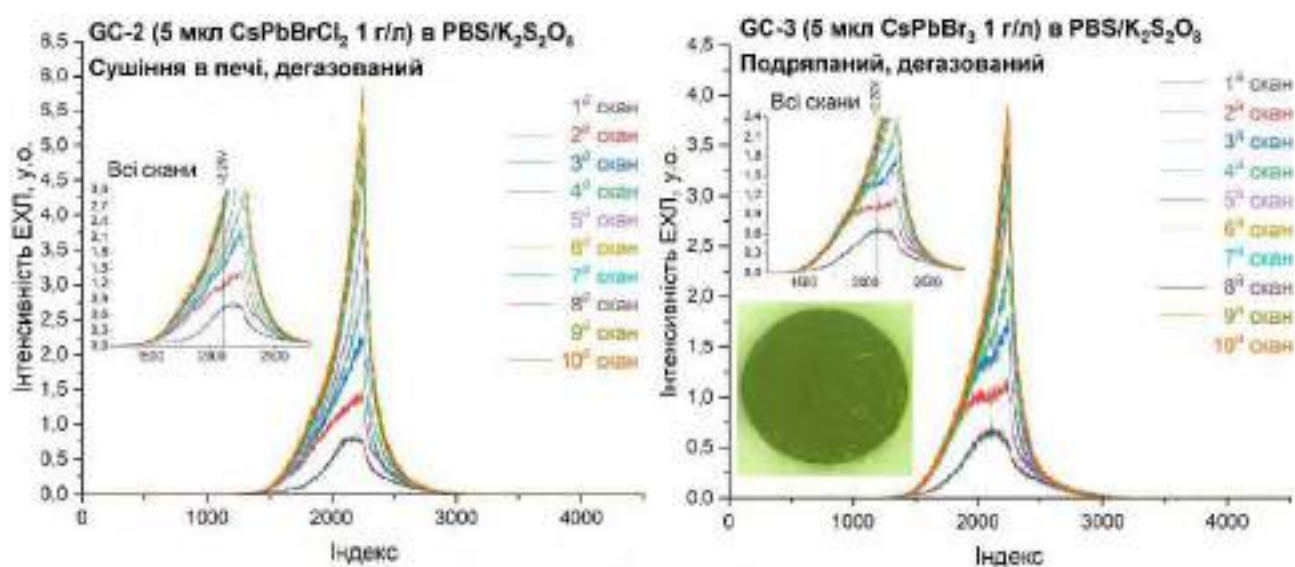


Рисунок В.33. Розгорнуті рафіки ЕХЛ для скловуглецевого електрода з плівкою CsPbBr_3 без механічного структурування (зліва) та з (справа) у розчині 0,1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у ФБ, дегазований. На вкладених графіках показані перші сканування в більш детальному вигляді.

Додаток В.6. Відомості щодо впливу гідролізу та електролізу на плівки перовськітів.

На лівій панелі Рис. В.34 представлено ЕХЛ-сигнали для електрода GC-1, на правій – залежність інтегралу ЕХЛ від номера сканування. На вкладеному графіку сірою лінією вказано перше сканування, зеленою – 12-те сканування після

годинного висушування електрода (після 11-го), а синьою – 11-те та 15-те сканування, які збігаються за рівнем. Після висушування плівки рівень ЕХЛ-сигналу знижується, але відновлюється протягом 3 циклів, залишаючись дещо нижчим порівняно з рівнем до висушування. Під час висушування розчин сореагенту видаляється з пористої структури плівки. Повторне заповнення пор потребує кількох циклів сканування, що і зумовлює поступове відновлення сигналу. Також можливе відновлення шару хемisorбованого кисню на поверхні електрода, що вносить вклад у перший ЕХЛ-процес. Залежність інтегралу сигналу підтверджує викладені спостереження: електрод GC-3 після 15-хвилинного впливу гідролізу демонструє меншу інтенсивність, тоді як 12-ті сканування (після висушування) для обох електродів майже збігаються (~275 для GC-1 та ~270 для GC-3). Дублювання електрода GC-2 на графіку пов'язане з тим, що перше сканування для нього у розчині із сореагентом фактично є одинадцятим загальним скануванням.

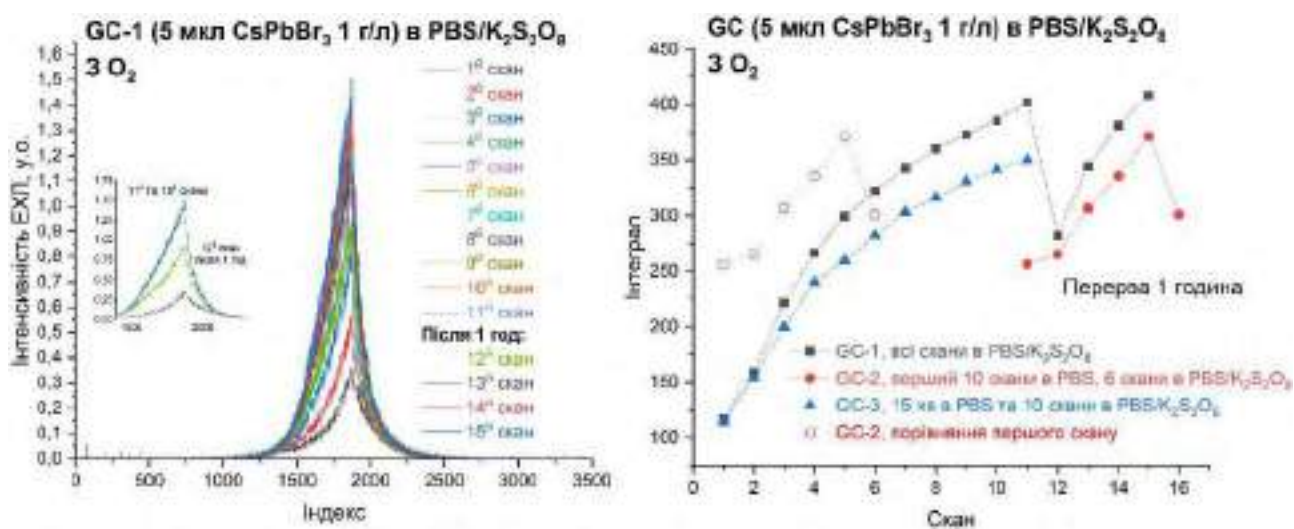


Рисунок В.34. Графік ЕХЛ для скловуглецевих електроду №1 у розчині 0,1 моль/л K₂S₂O₈ у ФБ (зліва). На вкладеному графіку вказано ЕХЛ для 11, 12 (1 год після 11 сканування) та 15 сканування. Графік значення інтегралу ЕХЛ для кожного сканування (справа) для електродів №1, 2, 3 у розчині 0,1 моль/л K₂S₂O₈ у ФБ.

Аналіз вольтамперограм виявляє відмінності в характері електролізу. Для електрода GC-1 (стандартний) на кривій зворотного ходу потенціалу при ~-0,5 В

спостерігається виражений S-подібний процес (сигмоїдальна хвиля), який відсутній на інших досліджених електродах. зворотного ходу Цей процес може бути зумовлений кількома механізмами. По-перше, відновленням хемісорбованого кисню: під час електролізу $K_2S_2O_8$ на поверхні GC-1 формується шар хемісорбованого кисню, який при $\sim -0,5$ В підлягає відновленню. На чистому GC цей шар відсутній, а GC-2 (сканований у ФБ без $S_2O_8^{2-}$) не має умов для формування хемісорбованого кисню від реакцій пероксидисульфату. По-друге, модифікацією поверхні скловуглецю: електроліз змінює поверхню GC (що підтверджується зниженням фонового ЕХЛ після полірування), формуючи поверхневі оксидні групи, відновлення яких може проявлятися як сигмоїдальна хвиля. Сигмоїдальна форма хвилі свідчить про каталітичний або поверхнево-опосередкований характер цього процесу, при якому струм визначається швидкістю дифузії реагенту до активних центрів. розгорнуте пояснення S-подібного процесу – комбінація хемісорбції O_2 та модифікації поверхні GC.

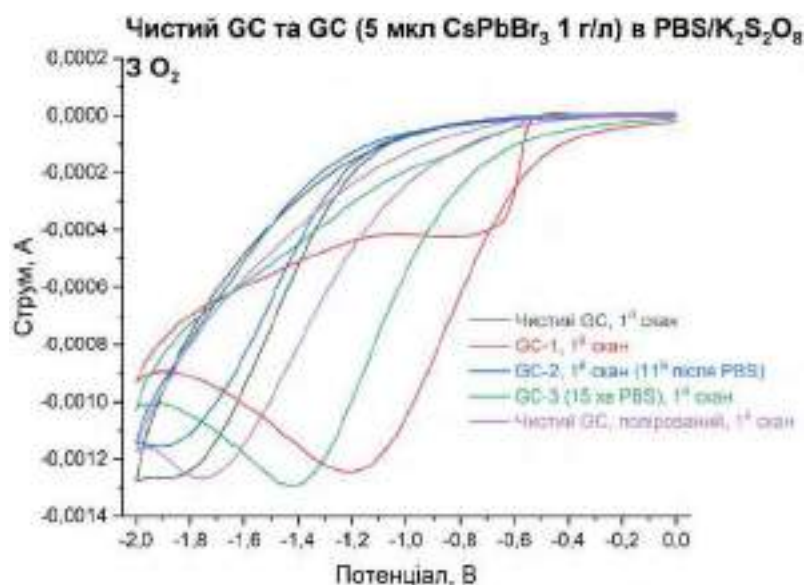


Рисунок В.35. Вольтамперометричні криві для ЦВАМ для скловуглецевих чистого електроду та з плівкою $CsPbBr_3$: електроду №1 при першому скануванні, електроду №2 після сканувань ЦВАМ у середовищі ФБ, електроду №3 після витримування 15 хвилин у ФБ у середовищі 0,1 моль/л $K_2S_2O_8$ у ФБ.

Чистий електрод характеризується обмеженими електрохімічними процесами: вольтамперограма має вузьку петлю гістерезису, а процеси зміщені до більш від'ємних потенціалів. Електрод GC-2 (після сканування у ФБ) за формою кривих подібний до чистого електрода, що свідчить про мінімальний вплив електролізу без сореагенту на електрохімічну поведінку. Натомість GC-3 (після 15-хвилинного перебування у ФБ) має значну подібність до GC-1, але його процеси зміщені до більш від'ємних потенціалів – зсув зумовлений підвищеною перенапругою через деградовану гідролізом плівку.

Додаток В.7. Відомості щодо спектрального аналізу ЕХЛ перовськітів із катодними сореагентами.

Обрані фільтри мають наступні спектри пропускання як самотійно, так і при накладанні одне на одного:

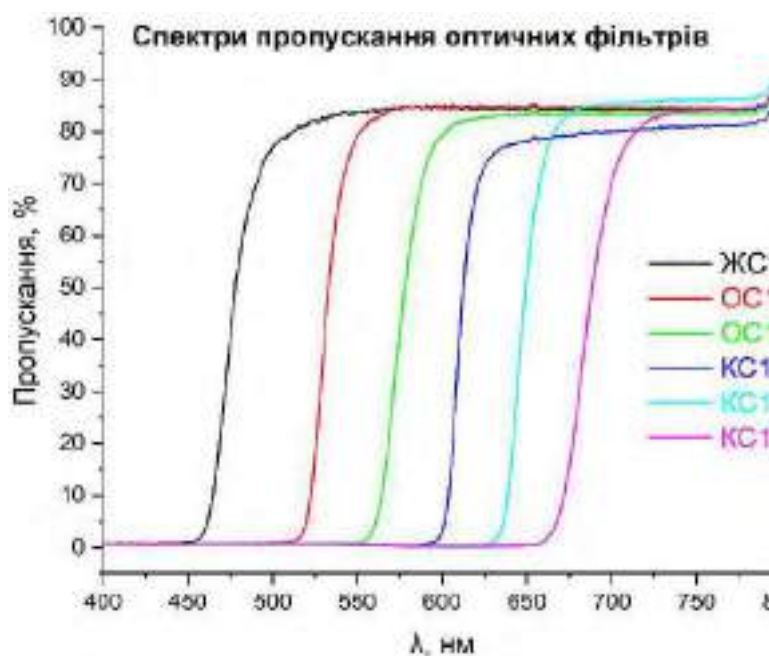


Рисунок В.36. Графіки пропускання обраних світлових фільтрів (зліва) та безпосередньо світлові фільтри – кольорові стекла (справа).

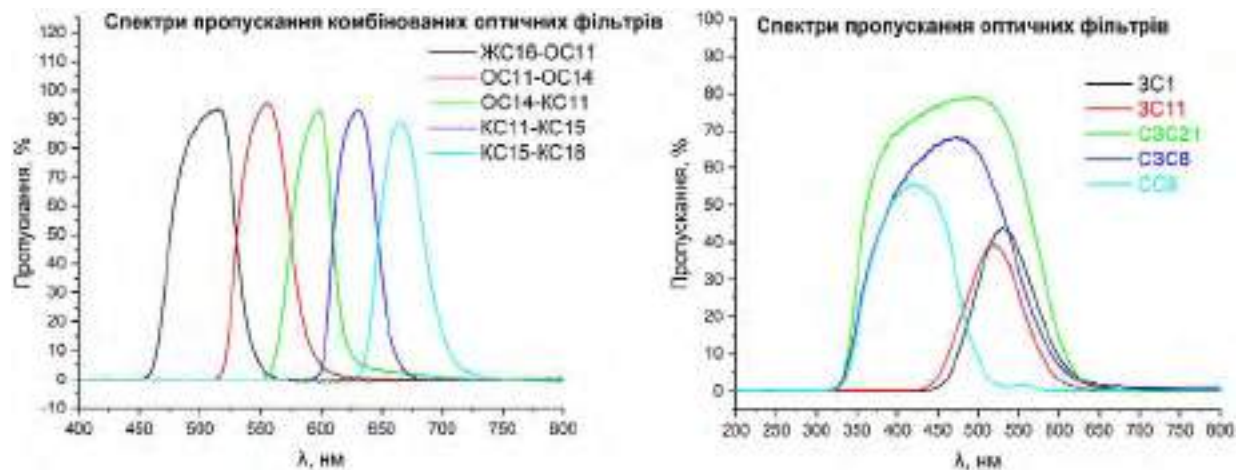


Рисунок В.37. Спектри пропускання кольорових фільтрів: при накладанні двох фільтрів (зліва) та одиночних смугових фільтрів (справа).

Ліва частина графіка демонструє розраховані спектри пропускання, отримані як добуток спектрів двох довгохвильових фільтрів, тоді як права – власні спектри пропускання одиночних смугових фільтрів. Спектри накладених фільтрів мають чітко відокремлені максимуми пропускання при 504, 554, 594,5, 630 та 668 нм, попри часткове перекриття їхніх смуг пропускання, що забезпечує достатню спектральну роздільну здатність для аналізу. Рівні пропускання цих фільтрів є співмірними. Для смугових фільтрів максимуми знаходяться при 530, 520, 490, 470 та 420 нм (ЗС1, ЗС11, СЗС21, СЗС8, СС8 відповідно), проте їхні рівні пропускання значно відрізняються.

Спектральні долі кожного з процесів на чистому електроді наведені на Рис. В.38, спектральні характеристики ЕХЛ на електродах з плівкою CsPbBr₃ наведені на Рис. В.39. Результати вимірювань ЕХЛ зі смуговими фільтрами для електродів з плівкою та без неї наведені на Рис. В.40

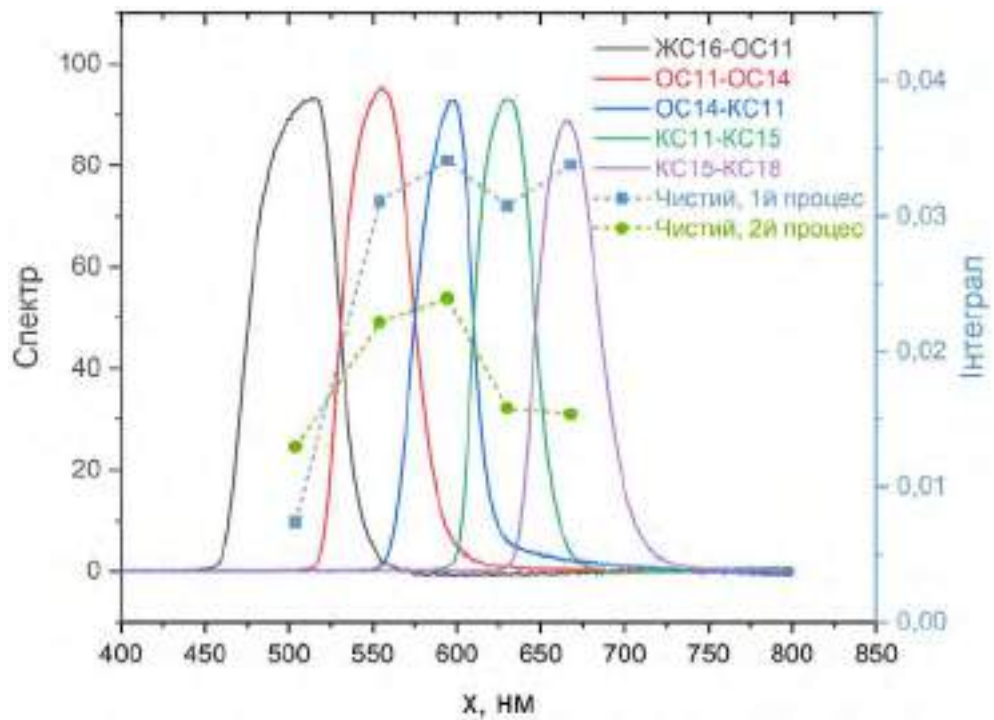


Рисунок В.38. Спектральний аналіз другого та першого процесів ЕХЛ на електроді без плівок. Спектр ЕХЛ першого процесу вказано синім, другого – зеленим.

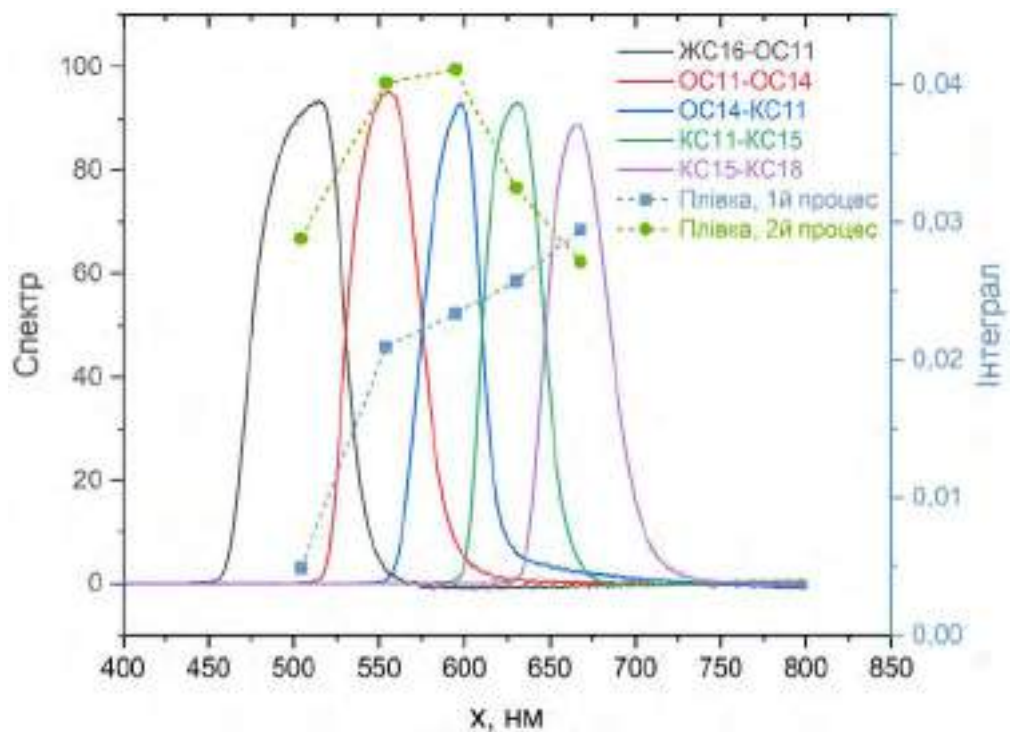


Рисунок В.39. Спектральний аналіз другого та першого процесів ЕХЛ на електроді з плівкою CsPbBr_3 . Спектр ЕХЛ першого процесу вказано синім, другого – зеленим.

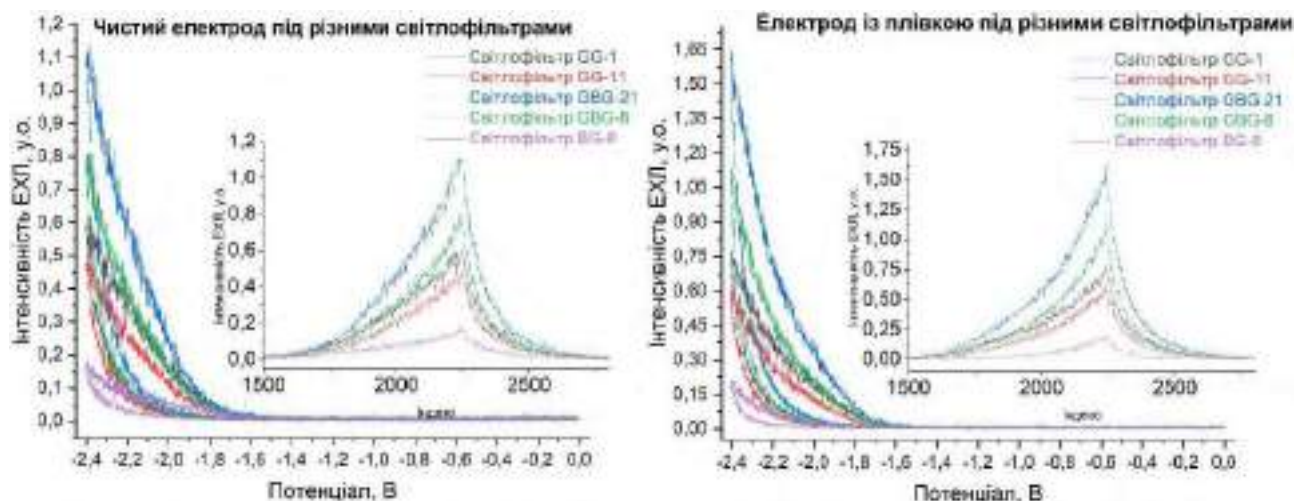


Рисунок В.40. Графіки EXЛ для контрольного електроду (зліва) та з плівкою CsPbBr₃ (справа) при використанні смугових фільтрів. На вкладених графіках розгорнуті EXЛ хвилі по порядковому номеру точки.