

ВІДГУК

офіційного опонента – доктора фізико-математичних наук, доктора габілітованого з фізики, професора, завідувача кафедри оптоелектронних матеріалів фізичного факультету Університету ім. Казимира Великого (м. Бидгощ, Польща) Зоренка Юрія Володимировича на кваліфікаційне дослідження «Нанокристали неорганічних галогеновмісних перовськітів зі стабільними люмінесцентними та сцинтиляційними параметрами» **Скрипник Тамари Володимирівни**, яка здобуває науковий ступінь доктора філософії з галузі знань 10 – «Природничі науки» за спеціальністю 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали».

Актуальність теми виконаної роботи та її зв'язок з науковими програмами

Дисертаційна робота Скрипник Т.В. присвячена вивченню процесів стабілізації та поліпшенню оптичних і сцинтиляційних властивостей нанокристалів галогенідних перовськітів CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) у складі полімерних композиційних матеріалів для подальшого практичного використання.

Дисертаційна робота виконувалась в 2021-2024 рр. відповідно до затвердженої теми дисертаційної роботи, індивідуального плану Аспірантки, а також науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України при виконанні декількох держбюджетних тем, а також у рамках міжнародного проекту швейцарської федеральної лабораторії матеріалознавства та технології і Кантональної лікарні Санкт Галлена «ScintiPOF: development of scintillation materials based on perovskite-polymer optical fiber composites for high-precision radiation oncology» (№ 23/12). Як частина досліджень по цих темах, у дисертаційній роботі Скрипник Т.В. розроблено нові підходи для створення наноструктурованих композиційних матеріалів на основі CsPbX_3 та різних полімерів, які володіють інтенсивною люмінесценцією в області 370-510 нм, а також визначено оптимальні концентрації нанокристалів у таких композитах.

Враховуючи цю інформацію, а також те, що сполуки гомологічного ряду CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) вважаються дуже перспективними матеріалами для створення ефективних сцинтиляторів, особливо у нанокристалічній формі, актуальність дисертаційної роботи Скрипник Т.В. у мене не викликає сумнівів.

Оцінка змісту дисертації та її завершеність

Дисертаційна робота Скрипник Т.В. складається зі анотацій на українській та англійській мовах, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 132

найменувань та додатку. Обсяг дисертації становить 157 сторінок та включає рисунки і таблиці. Принципових зауважень до подання матеріалу у дисертації у мене немає.

У **Вступі** обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи. Проаналізовано сучасний стан проблем по темі дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, представлено інформацію про об'єкти, предмети та методи досліджень. Сформульовано основні наукові та практичні результати роботи, а також показана їх наукова новизна і практична цінність. Висвітлено особистий внесок Здобувачки, відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

У **першому розділі** виконано аналіз джерел, який вказує на необхідність вивчення процесів стабільності нанокристалів CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) у полімерних матеріалах та дослідження люмінесцентних і сцинтиляційних властивостей утворених композитів. Власне на це були спрямовані основні завдання роботи, такі як розробка методів отримання нанокристалів CsPbX_3 , адаптація методик введення нанокристалів у полімери у оптимальній концентрації, оцінка впливу зовнішніх чинників на стабільність нанокристалів, а також вивчення люмінесцентних і сцинтиляційних властивостей нанокристалічних та композиційних матеріалів на їх основі.

Другий розділ містить опис методик отримання нанокристалів та композиційних матеріалів. Встановлено закономірності введення нанокристалів до полімерів та вивчено поведінку полімерних матеріалів у таких розчинниках, як вода, толуол і хлороформ.

У **третьому розділі** отримано і досліджено колоїдні розчини нанокристалів CsPbCl_3 , CsPbBrCl_2 , CsPbClBr_2 , CsPbBr_3 , CsPbIBr_2 і CsPbBrI_2 з інтенсивною люмінесценцією у різних діапазонах видимої області спектру. Встановлено, що стабільність люмінесценції розчинів цих сполук змінюється через агрегацію, деградацію, осадження та вимивання нанокристалів. Зокрема, агрегація нанокристалів спричиняє зсув максимуму їх люмінесценції у довгохвильову область, а процеси осадження і деградації знижують інтенсивність люмінесценції через зменшення кількості кристалів у розчині.

У **четвертому розділі** встановлені оптимальні концентрації нанокристалів перовскітів у композиційних матеріалах. Було визначено вплив зовнішніх чинників (світло і температура) на оптичні властивості нанокристалів у композиційних матеріалах. Виявлено, що використання поліакрилату, як зв'язуючої основи для композитів, покращує стабільність нанокристалів, запобігаючи їх деградації та окисленню, що сприяє стабільності їхніх оптичних характеристик протягом тривалого часу.

П'ятий розділ присвячено отриманню прозорих плівок ПММА з нанокристалами CsPbBr_3 , а також дослідженню їхніх люмінесцентних і сцинтиляційних властивостей. Визначено, що такі плівки демонструють інтенсивну фотолюмінесценцію з наносекундним

часом загасання. Також встановлено, що такі плівки при збудженні α -частинками володіють світловиходом ~ 860 фотонів/МеВ. Це вказує на те, що такі композитні матеріали при оптимізації технології їх отримання та суттєвого збільшення світловиходу, можуть бути розглянуті до використання у сцинтиляційних детекторах для радіаційного моніторингу.

Оцінюючи оригінальні розділи дисертації, хочу відзначити, що експериментальна частина роботи добре спланована та логічно систематизована.

Нові результати, отримані здобувачем та їх наукова новизна

Основні результати, отримані здобувачем та їх наукова новизна полягають у наступному:

- Визначено основні параметри нанокристалів перовскітів складу CsPbX_3 (де $X = \text{Cl}, \text{Br}$) та послідовність їх введення у різні полімери, зокрема поліметилметакрилат, поліакрилат, поліуретанова смола, полідиметилсилоксан і полістирол. Показано, що оптимальна концентрація нанокристалів перовскітів незалежно від аніонного складу знаходиться на рівні 0,01 мас. %. Виключенням є композиційний матеріал на основі поліметилметакрилату, де оптимальна концентрація нанокристалів є дещо більшою і становить 1.5-2 мас. %.

- Встановлено, що толуол є більш прийнятним дисперсійним середовищем порівняно з хлороформом з точки зору кращої стабільності нанокристалів перовскітів, що емітують у зеленій області спектру. Зокрема, люмінесценція нанокристалів у толуолі є стабільною понад 14 днів, у той час як у хлороформних колоїдних розчинах люмінесценція нанокристалів зникає вже через 5 днів.

- Оцінено стабільність люмінесцентних композиційних матеріалів на основі поліакрилату через порівняння інтенсивності фотолюмінесценції щойно виготовлених зразків та після їх витримування за різних зовнішніх умов. Показано, що температура має значний вплив на інтенсивність люмінесценції композиційних матеріалів, яка значно знижується вже через 30-36 годин. У той же час витримка зразків на відкритому повітрі не має значного впливу на інтенсивність люмінесценції композиційних матеріалів та зберігається більше ніж 20 днів.

- Показано, що введення нанокристалів перовскітів до тонких плівок ПММА приводить до значного скорочення часів загасання люмінесценції таких композитів. Також продемонстровано, що формування поліметилметакрилатної композиційної плівки з нанокристалами CsPbBr_3 на поверхні сцинтиляторів $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ і $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$ приводить до суттєвої модифікації сцинтиляційних властивостей таких мета-структур, зокрема до більш швидкої початкової частини кінетики загасання сцинтиляцій у не діапазоні.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, зроблених у роботі базуються на всебічності проведених досліджень та аналізі великого масиву отриманих даних. У цілому, вони узгоджуються з відомими закономірностями та не викликають заперечень у рецензента. Кожен розділ роботи закінчується висновками та узагальненнями, які в достатній мірі обґрунтовані.

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи проведено з необхідною повнотою на основі аналізу як експериментальних результатів, які одержано з використанням сучасного обладнання й сучасних експериментальних методів, як і теоретичних даних. Безумовно, сильною стороною роботи є спільне використання методів електронної мікроскопії та спектроскопічних методів, з метою з'ясування взаємозв'язку між структурою та оптичними параметрами матеріалів, що досліджувались. Отримані результати мають цілком вірогідну інтерпретацію, виконану з використанням сучасних уявлень у галузі люмінесцентних наноструктурованих матеріалів.

Практичне значення отриманих результатів дисертаційної роботи полягає в одержанні нових знань стосовно люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик нанокристалів перовськітів гомологічного ряду CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), як оптично активних компонентів композиційних матеріалів. Отримані експериментальні результати щодо способів стабілізування структури та, як наслідок, поліпшення люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик можуть бути використані при цілеспрямованій розробці нових матеріалів з керованими оптичними властивостями. Методи створення полімерних композиційних матеріалів, розроблені при виконанні дисертаційної роботи, можуть бути корисними при виготовленні нових функціональних оптичних матеріалів для різноманітних застосувань. Зокрема, ідеї та підходи, розвинуті у роботі, можуть бути використані при створенні нових швидких сцинтиляційних детекторів, а також матеріалів з ефективним поглинанням та перетворенням сонячної енергії.

Презентація наукового доробку у публікаціях та виступах на конференціях.

Одержані основні результати роботи висвітлені у 4 публікаціях у провідних фахових наукових виданнях, які входять до бази SCOPUS, а саме: Journal of Luminescence (Q2) – одна публікація, Radiation Measurements (Q2) - одна публікація, та Functional Materials (Q4) - дві публікації. Результати роботи достатньою мірою обговорені на 12 вітчизняних та міжнародних конференціях. Однак у рецензента викликає здивування значна відмінність у кількості презентацій на конференціях (аж 12) та публікацій у журналах, що увійшли до дисертаційної роботи (лише 4). Варто було б у дисертаційній роботі чи на процедурі її захисту пояснити причини такої розбіжності.

Згідно наукової бази Scopus, Скрипник Т.В. є на початку своєї академічної кар'єри. Зокрема, її індекс Хірша рівний 3, а індекс цитувань згаданих у цій базі 6 публікацій становить 11. Це вже свідчить про певний інтерес міжнародної наукової спільноти до праць Аспірантки, а тому збільшення вже згаданих її наукометричних параметрів правдоподібно є лише справою часу.

Дискусійні положення та побажання щодо вдосконалення змісту дисертації.

Зазначу, що дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні, що свідчить про високу фахову та кваліфікаційну підготовку Здобувачки. Однак, при загальній позитивній оцінці роботи, можна висловити наступні зауваження:

1. У роботі зустрічаються стилістично невдалі формулювання як от „Дисертацію присвячено визначенню (?), стабілізації та поліпшенню оптичних та сцинтиляційних властивостей нанокристалів...” (ст. 2) чи „радіюлюмінісцентний сигнал (?) – не вказано у формі чого: спектру, кінетики загасання чи амплітудного спектру (с.138). Також зустрічаються жаргонізми на кшталт „Розроблено нові хімічні підходи (?)” (ст. 2) ; „...розчинів з люмінесценцією у діапазоні 400-520 нм та з часом життя (?) від 30 нс” (с.137), „під α -збудженням плівки показали швидку сцинтиляційну реакцію” (с.138).

2. У розділі „Наукова новизна” в Анотації варто було б подати тільки досягнуті вагомими результати. Натомість пункт „Показано, що криві загасання сцинтиляцій для композиційного матеріалу на основі ПММА та нанокристалів CsPbBr₃ при апроксимуванні двома експонентами дають наступні значення: $\tau_1 \sim 0,7$ нс (82%) і $\tau_2 \sim 4,7$ нс (18%) з середнім значенням $\tau_{сер} \sim 1,4$ нс”, важко віднести до таких, що контрастує з іншими дійсно вагомими результатами, приведеними у цьому розділі.

3. Важко погодитися з висновком „Встановлено, що час загасання радіюлюмінесценції при α -збудженні становить 1 нс, як і при фотозбудженні” (с.138), оскільки час загасання радіюлюмінесценції переважно є довшим за рахунок часу на міграцію низькоенергетичних збуджень у матриці сцинтиляційного матеріалу у формі електронів, дірок та екситонів.

4. Типова довжина пробігу α -частинки від джерела ²³⁹Pu (E = 5,15 MeV) та ²³⁸Pu (E α = 5,46 MeV) складає 15-20 мкм. У зв'язку з цим не зрозуміло, для чого для оцінки абсолютного світлового виходу вибрані плівки композиційного матеріалу з товщиною аж 200 мкм (с.138).

Однак відзначені недоліки не знижують актуальності і оригінальності одержаних результатів у дисертаційній роботі результатів, їхнього практичного значення, і не ставлять під сумнів достовірність та обґрунтованість основних положень, які виносяться на захист.

Відсутність порушення академічної доброчесності. Кваліфікаційне дослідження є самостійною науковою працею Авторки. Висновки, рекомендації і пропозиції, що характеризують наукову новизну кваліфікаційного дослідження, одержані Авторкою особисто. При використанні праць інших вчених для інтерпретації результатів дослідження та аргументації у формуванні основних висновків роботи обов'язково вказано посилання на відповідні праці.

Загальний висновок. Кваліфікаційна наукова робота «Нанокристали неорганічних галогеновмісних перовскітів зі стабільними люмінесцентними та сцинтиляційними параметрами» Скрипник Тамари Володимирівни за актуальністю, науковою новизною, вагою отриманих основних результатів, їх інтерпретацією, а також їх повнотою їх викладу у публікаціях та апробацією на конференціях цілком відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №44 від 12 січня 2022 року №44 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України №341 від 21 березня 2022 року, а також "Вимогам до оформлення дисертації", затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України №40 від 12 січня 2017 року, а авторка кваліфікаційної наукової роботи заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент:

Зоренко Юрій Володимирович
доктор фізико-математичних наук,
доктор габілітований з фізики, професор,
завідувач кафедри оптоелектронних матеріалів
фізичного факультету Університету ім. Казимира Великого в Бидгощі, Польща