

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора хімічних наук, доцента,
кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного
університету імені Тараса Шевченка

Теребіленко Катерини Володимирівни

на дисертаційну роботу **Йосипенко Юліани Русланівни**

**«Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^IVB^{III}C^{VI}_3$
йонними та молекулярними матрицями»,** представлену до публічного
захисту на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань
10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність дисертаційного дослідження

Сьогодні наноматеріали посідають вагоме місце у розвитку передових технологій завдяки своїм унікальним властивостям, що залежать від розміру. У центрі уваги дослідження — створення та вивчення фізико-хімічних властивостей твердотільних композитів на основі наночастинок $AgInS_2$ (AIS) та $AgInS_2$, легованих Zn^{2+} (AZIS), інкапсульованих у йонні та полімерні матриці.

Проблема заміни токсичних матеріалів, зокрема наночастинок на основі кадмію та свинцю, екологічно безпечними аналогами є надзвичайно актуальною. Саме $AgInS_2$ та споріднені з ним матеріали на основі халькогенідів елементів I–III–VI груп демонструють високий потенціал як безпечні люмінофори для застосування у світлодіодах, дисплейних технологіях, сенсорах і біомедичних пристроях. Проте ефективне використання таких наночастинок потребує розробки надійних методів їх стабілізації в твердих матрицях без втрати оптичних властивостей.

У цьому контексті дослідження впливу природи матриць ($BaSO_4$, $CaCO_3$, ПВС, ПДДА) на структурні, термічні й оптичні характеристики наночастинок, яке реалізоване в дисертації, є вкрай важливим. Поєднання йонних кристалічних матриць із квантовими точками дозволяє створювати композити з покращеними фотолюмінесцентними властивостями та високою стабільністю до дії температури, світла, вологи та кислотного середовища. Це забезпечує передумови для практичного використання таких матеріалів у реальних оптоелектронних системах.

Крім того, наукова цінність дослідження підсилюється вивченням впливу легування Zn^{2+} на характеристики квантових точок, що відкриває можливості керування їх енергетичними параметрами та спектральними характеристиками.

Таким чином, дослідження є актуальним як з точки зору фундаментальної науки про наноматеріали, так і в прикладному аспекті — з огляду на перспективи комерціалізації отриманих результатів у сферах світлотехніки, фотоніки, сенсорики тощо. Такий науковий підхід є сучасним, багатовекторним і водночас практично орієнтованим.

Дисертаційне дослідження Йосипенко Ю.Р. «Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ з йонними та молекулярними матрицями» відзначається високою актуальністю та повною мірою відповідає сучасним запитам нанохімії та матеріалознавства у сфері розробки функціональних наноструктурованих матеріалів.

Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та експертизи харчової продукції навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича під керівництвом доктора хімічних наук, доцента Халавки Юрія Богдановича в межах в НДР кафедри “Неорганічні матеріали для детекторів йонізуючого випромінювання та сенсорів нового покоління” № 0120U104711

НДР МОН для молодих учених “Оптично активні багатошарові матеріали на основі напівпровідникових наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ та полімерів” Номер державної реєстрації: 0123U100858.

Грант МОН України «Розвиток поляризаційно-інтерференційних підходів у задачах біомедичної діагностики неоднорідних об'єктів та об'єктних полів для вдосконалення біотехнологій, № держреєстрації 0124U000344.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій, сформульованих у дисертації

Наукові положення, сформульовані в дисертації Йосипенко Юліани Русланівни, мають належний рівень обґрунтованості, логічно впливають із

поставленої мети та вирішених завдань дослідження. Всі ключові результати підтверджуються комплексом експериментальних даних, отриманих із застосуванням сучасних методів фізико-хімічного аналізу, зокрема:

- спектроскопії поглинання та фотолюмінесценції;
- польово-емісійної скануючої електронної мікроскопії (FESEM);
- енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX);
- рентгенівської дифрактометрії (XRD);
- спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (Raman).

Застосування різноманітних методик дало змогу дослідити не лише структурні особливості композитів на основі наночастинок AIS та AZIS, але й встановити залежності між складом, умовами синтезу та оптичними властивостями одержаних матеріалів. Висновки щодо впливу матриць на стабільність фотолюмінесценції, температурну чутливість та ефективність перенесення заряду в багатошарових плівках узгоджуються з експериментальними спостереженнями, не викликають сумнівів щодо достовірності та є науково аргументованими.

Результати дослідження наведено послідовно, з ретельним аналізом усіх змін параметрів при варіації складу наночастинок, природи матриці, способу інкапсуляції тощо. Висновки кожного розділу добре структуровані та узагальнені, що сприяє чіткому розумінню наукової логіки роботи.

Сформульовані в дисертації рекомендації щодо практичного використання отриманих композитів як термостабільних люмінофорів, світлоперетворювальних матеріалів або температурних сенсорів ґрунтуються на достовірних даних та є цілком реалістичними з погляду прикладної реалізації.

Отже, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі відповідає вимогам до кваліфікаційної наукової роботи на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Оцінка змісту дисертації

Дисертаційна робота включає анотацію, зміст, список умовних позначень, вступ, п'ять основних розділів, підсумкові висновки, перелік використаних джерел (158 найменувань), а також додатки, що містять перелік наукових публікацій здобувачки за темою дослідження та матеріали апробації результатів. У додатках наведено 3 наукові статті, 1 розділ у міжнародній монографії та 8 тез доповідей, представлених на конференціях. Загальний обсяг дисертації становить 192 сторінки.

Вступна частина чітко обґрунтовує актуальність теми, визначає мету, завдання, об'єкт та предмет дослідження. Авторка влучно окреслила наукову новизну роботи, її практичну значущість і зв'язок із науковими програмами та державними грантами. Вказано особистий внесок здобувачки, що є важливим для оцінки наукової самостійності.

Огляд літератури є ґрунтовним, охоплює сучасні тенденції у сфері нанохімії, фотоніки та матеріалознавства. Проведено детальний аналіз методів синтезу наночастинок, факторів, що впливають на їх стабільність, а також способів інкапсуляції у полімерні та неорганічні матриці. Значна увага приділена порівнянню властивостей бінарних і потрійних халькогенідних наночастинок. Літературний огляд написано на високому рівні, що свідчить про глибоке розуміння теми авторкою.

У другому розділі подано повний опис методик синтезу квантових точок AIS та AZIS, їх легування Zn^{2+} , інкапсуляції в йонні (BaSO_4 , CaCO_3) та полімерні (ПВС, ПДДА) матриці. Структуровано описано всі використані методи фізико-хімічної характеристики матеріалів. Обґрунтовано вибір кожного методу з огляду на поставлені цілі дослідження.

У третьому розділі представлено систематичне вивчення оптичних властивостей квантових точок AIS та AZIS та композитів на їх основі. Показано вплив співвідношення $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$, типу матриці, а також легування Zn^{2+} на ширину забороненої зони, фотолюмінесцентні спектри. Використані методи дослідження дозволили підтвердити рівномірність розподілу КТ у матрицях,

відсутність агрегації та зміну кристалічної структури. Результати розділу викладені чітко, логічно, з належним аналізом та інтерпретацією.

Четвертий розділ є важливою частиною дисертації, оскільки демонструє практичну придатність одержаних матеріалів. Авторкою досліджено температурну стабільність фотолюмінесценції, термочутливість композитів, реакцію на нагрівання та вплив кислого середовища на композити. Показано, що матриця BaSO_4 забезпечує кращий захист наночастинок, ніж CaCO_3 . Також обґрунтовано вплив Zn^{2+} на зниження термочутливості. Матеріал розділу подано на високому науковому рівні.

У п'ятому розділі дисертації розглянуто особливості створення багат шарових плівок на основі квантових точок AgInS_2 , іммобілізованих у полімерні матриці полідіалілдиметиламоній хлориду (ПДДА) та полівінілового спирту (ПВС). Методика пошарового осадження дозволила отримати структурно впорядковані плівки з контрольованими оптичними властивостями. Виявлено стабільність оптичних властивостей плівок у порівнянні з колоїдними системами, що є важливим з точки зору практичного застосування. Представлені результати свідчать про перспективність полімерних композитів для створення функціональних наноструктурованих покриттів.

Висновки є логічним підсумком виконаної роботи, повністю відповідають поставленій меті та завданням. Вони чітко сформульовані, ґрунтуються на отриманих даних і мають як фундаментальне, так і прикладне значення.

Зміст дисертаційної роботи вирізняється науковою ґрунтовністю, логічною структурою та цілісним викладом матеріалу. Основні наукові результати та положення належним чином відображені в публікаціях здобувачки у фахових виданнях. Дисертація виконана на високому методичному та теоретичному рівні, що цілком відповідає сучасним вимогам до кваліфікаційних робіт на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Наукова новизна

Дисертаційна робота Йосипенко Юліани Русланівни містить низку положень, що мають наукову новизну та становлять внесок у розвиток

нанохімії і матеріалознавства функціональних нанокомпозитів. Отримані результати є оригінальними, обґрунтованими й отримані авторкою вперше.

У роботі вперше досліджено вплив інкапсуляції квантових точок AgInS_2 (AIS) та легованих Zn^{2+} (AZIS) у кристали йонних солей (BaSO_4 і CaCO_3) на їхні оптичні та термічні властивості. Показано, що такі матриці здатні стабілізувати наночастинки без суттєвої втрати люмінесцентних характеристик. Вперше проведено системне дослідження термочутливості інкапсульованих квантових точок AIS та AZIS, зокрема встановлено різний характер температурної стабільності для композитів на основі BaSO_4 і CaCO_3 .

Розроблено та оптимізовано методику отримання багатошарових плівок на основі квантових точок AgInS_2 у полімерних матрицях. Виявлено залежність фотолюмінесцентної інтенсивності та спектрального положення максимуму випромінювання від концентрації квантових точок. Показано, що багатошарові плівки демонструють підвищену стабільність фотолюмінесценції у порівнянні з колоїдними системами, що відкриває перспективи для створення оптоелектронних пристроїв нового покоління.

Отримані результати не дублюють існуючих у науковій літературі, розширюють уявлення про поведінку квантових точок $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ в твердих матрицях та є вагомим внеском у розвиток хімії нанокомпозитних матеріалів.

До дисертації виникли наступні зауваження та запитання:

1. Авторка неодноразово у своїй дисертації наголошує на тому, що наночасточки «синтезовані за допомогою гідротермального синтезу при змішуванні водних розчинів...» (стор.75, стор. 76), при цьому не вказуються умови, очікувані для стандартного гідротермального синтезу (отримання сполук і матеріалів з використанням фізико-хімічних процесів в закритих системах, які протікають у водних розчинах при температурах вищих 100°C і тисках більших $0,1\text{ МПа}$). Вважаю, що цей термін в випадку дисертаційного дослідження потребує розшифровки або уточнення.

2. Авторкою детально описано причини зниження стабільності КТ AIS-ZnS у кислому середовищі (с.145, перший абзац), однак, не запропоновано пояснення щодо руйнування квантових точок вказаного складу при $\text{pH} > 11$.
3. На рис. 3.18 (стор.102) наведено дані щодо нерівномірного розподілу хлорид-йону по поверхні композитів 20_AIS_500_CaCO₃, при цьому в описі до отриманих результатів відсутні коментарі щодо ролі цих йонів у складі композиту та їх впливу на люмінесцентні властивості.
4. Під час обговорення механізму фотолюмінесценції КВ(стор.83-84), де наводиться детальний опис процесу виникнення збудження, впливу дефектів та ролі забороненої зони напівпровідників бракує схематичного зображення, яке б наглядно демонструвало згадані особливості.
5. При легуванні квантових точок AgInS₂ йонами Zn²⁺ цілком імовірним є не тільки входження цього йону в каркас, але й утворення окремої фази ZnS. Чи розглядали таку можливість при інтерпретації спектрів люмінесценції умовно легованих квантових точок?
6. Виходячи з рис. 3.2 (стор. 87) очевидним є припущення авторки щодо належності досліджених квантових точок до прямозонних напівпровідників. Чи підтверджено це припущення експериментально чи взято з літературних даних?
7. Одним із найважливіших досягнень дисертаційного дослідження є впровадження квантових точок AgInS₂ (AIS) та AgInS₂ легованих Zn²⁺ (AZIS) в матриці BaSO₄ та CaCO₃, однак, в роботі не наведено даних щодо повноти входження вказаних наночасточок у осад разом із солями.

Серед незначних зауважень варто відмітити описки та неточності у формулюваннях: "близькі атомні діаметри Zn і Ag (142 і 144 пікометри відповідно)" - очевидно, мова йде про атомні радіуси; фрази "кращим є злегка основний стан ($\text{pH} \approx 8$)" (стор.144), "зберігають кращий зовнішній

вигляд" (с.145) скоріш за все, є результатом невдалого перекладу англомовних джерел. Зазначені зауваження жодним чином не знижують наукової цінності дисертаційної роботи Йосипенко Юліани Русланівни та не впливають на загальний висновок про високий рівень проведеного дослідження і його позитивну оцінку.

Загальний висновок

Дисертаційна робота Йосипенко Юліани Русланівни «Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ з йонними та молекулярними матрицями» є завершеним самостійним науковим дослідженням, яке вирішує актуальне завдання сучасної хімії наноматеріалів — створення стабільних твердотільних композитів на основі екологічно безпечних квантових точок з покращеними оптичними та термічними характеристиками. У роботі реалізовано комплексний експериментальний підхід до вивчення впливу природи матриць, умов синтезу та легування на структурні й фотолюмінесцентні властивості наночастинок. Дисертація характеризується науковою новизною, практичною значущістю, достовірністю отриманих результатів і повнотою викладеного матеріалу. Структура роботи є логічною, матеріал подано послідовно, а всі сформульовані положення підтверджено результатами експериментів. Основні наукові досягнення опубліковано у рецензованих наукових виданнях, у тому числі індексованих у міжнародних базах даних.

Дисертаційна робота Йосипенко Юліани Русланівни «Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ з йонними та молекулярними матрицями», виконана на високому рівні та відповідає «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України № 40 від 12 січня 2017 року (зі змінами внесеними згідно з Наказом Міністерства освіти і науки України № 759 від 31.05.2019р.), а також вимогам Постанови Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 р. «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої ради закладу вищої освіти, наукової

установи про присудження ступеня доктора філософії» (із змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 341 від 21.03.2022р., № 502 від 19.05.2023р., № 507 від 03.05.2024р.), а її авторка, Йосипенко Юліана Русланівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

**доктор хімічних наук, доцент
кафедри неорганічної хімії
хімічного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка**



Катерина ТЕРЕБІЛЕНКО

Підпис засвідчую
Вчений секретар НАУ
КАРАУЛЬНА
01.05.

