

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, професора,
професора кафедри прикладної фізики і матеріалознавства
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Яремія Івана Петровича

на дисертацію **Йосипенко Юліани Русланівни**

**«Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$
з йонними та молекулярними матрицями»,**

представлену до публічного захисту на здобуття ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність дисертації

Сучасний розвиток нанотехнологій, оптоелектроніки значною мірою залежить від створення нових функціональних матеріалів із керованими оптичними, структурними та термічними властивостями. Особливий науковий інтерес становлять напівпровідникові квантові точки, які завдяки квантово-розмірним ефектам демонструють унікальні фотолюмінесцентні характеристики та мають широкий спектр потенційних застосувань – від світлодіодів і дисплеїв до біосенсорів і сонячних елементів.

Однак, практичне використання квантових точок обмежується їх нестабільністю у колоїдному стані, агрегацією, а також чутливістю до зовнішніх впливів (світла, тепла, кисню, вологи). Особливо актуальним є створення твердотільних композитів, у яких квантові точки надійно інкапсульовані у неорганічні або полімерні матриці, що забезпечує стабільність їх властивостей та розширює сфери застосування.

Актуальність роботи зумовлена потребою у стабільних, ефективних та екологічних фотолюмінесцентних матеріалах, а також недостатньою вивченістю взаємодії між квантовими точками розглянутого в роботі типу та твердими матрицями різної природи. Розробка таких композитів відкриває нові можливості для створення енергоефективних, термостійких та функціонально гнучких оптоелектронних пристроїв.

Таким чином, дисертація Йосипенко Ю. Р. «Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ з йонними та молекулярними матрицями» відповідає актуальним науковим викликам та технологічним потребам сучасного матеріалознавства і нанохімії. Тема дисертації є не лише важливою для розвитку науки, а й практично орієнтованою.

Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами

Дисертація виконана в межах в НДР кафедри «Неорганічні матеріали для детекторів йонізуючого випромінювання та сенсорів нового покоління», НДР МОН для молодих учених «Оптично активні багаточарові матеріали на основі напівпровідникових наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ та полімерів» та гранту МОН України «Розвиток поляризаційно-інтерференційних підходів у задачах біомедицинської діагностики неоднорідних об'єктів та об'єктних полів для вдосконалення біотехнологій».

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

Обґрунтованість та достовірність наукових висновків дисертації забезпечені поєднанням комплексу взаємодоповнюючих сучасних експериментальних методів (оптична спектроскопія, спектроскопія фотолюмінесценції, X-променевиї структурний аналіз, польово-емісійна скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, раманівська спектроскопія) та засобів математичного моделювання і обробки отриманих результатів. Добра узгодженість результатів між собою та несуперечність їх результатам досліджень інших авторів у цьому напрямку підтверджує надійність отриманої у роботі нової інформації. Всі основні результати і висновки добре аргументовані.

Обґрунтованість наукових положень також підтверджується:

- наявністю публікацій у провідних міжнародних журналах, індексованих у наукометричній базі даних Scopus;
- результатами апробації на міжнародних наукових конференціях;
- узгодженістю отриманих висновків із актуальними науковими тенденціями в галузі нанохімії та матеріалознавства.

Таким чином, ступінь обґрунтованості наукової новизни, висновків і практичних рекомендацій у дисертації є високим, а самі результати можуть бути впроваджені у подальші прикладні дослідження та реальні технології оптоелектроніки та фотоніки.

Оцінка змісту дисертації

Основний зміст дисертації викладено у вступі, п'яти розділах та висновках.

Вступ логічно й чітко обґрунтовує актуальність обраної тематики, визначає мету, завдання, об'єкт і предмет дослідження, а також окреслює наукову новизну, практичну значущість, методи дослідження та зв'язок роботи з науковими програмами. Вступна частина створює цілісне уявлення про зміст і структуру дослідження.

Розділ I («Літературний огляд») містить ґрунтовний аналіз сучасного стану досліджень у галузі синтезу та застосування наночастинок типу $A^IVB^{III}C^{VI}$. В огляді розглянуто методи синтезу, стабілізації, оптичні властивості квантових точок, механізми люмінесценції, термочутливість та взаємодію з різними матрицями. Узагальнення попередніх досліджень є системним і повністю відповідає завданням, поставленим у дисертації.

Розділ II («Експериментальні матеріали та методи дослідження») містить детальний опис методик синтезу квантових точок, а також методів їх інкапсуляції у йонні та полімерні матриці. Наведено чіткий перелік методів, що забезпечують достовірність отриманих результатів. Структура розділу є логічною, а опис достатньо повним для відтворення експериментів.

Розділ III присвячений аналізу структурних та оптичних властивостей нанокompatитів, отриманих на основі квантових точок $AgInS_2$ та $AgInS_2$ легованих Zn^{2+} , інкапсульованих у йонні матриці. У розділі подано спектроскопічні, електронно-мікроскопічні та структурні дослідження, які підтверджують гомогенність розподілу наночастинок, ефективну інкапсуляцію та збереження їх функціональних властивостей. Дані системно інтерпретовані, що свідчить про глибоке розуміння природи досліджуваних матеріалів.

Розділ IV розкриває термічні характеристики композитів та вплив температури на фотолюмінесценцію. Обґрунтовано стабільність матеріалів при термічних та хімічних впливах, виявлено особливості термочутливості композитів на основі різних матриць. Автором подано пояснення змін, пов'язаних із деградацією або стабілізацією люмінесценції, що має як фундаментальне, так і прикладне значення.

Розділ V присвячений дослідженню багатошарових плівок, створених методом пошарового осадження з використанням полімерних матриць. Проаналізовано вплив умов формування плівок на їх оптичні характеристики та довговічність. Встановлено механізми гасіння люмінесценції, що мають значення для практичного застосування в оптоелектроніці. Матеріал поданий з належним рівнем експериментальної підтвердженості.

Висновки узагальнюють основні результати роботи, відображаючи виконання поставлених завдань і підтверджуючи досягнення мети дослідження. Вони є логічними, послідовними та співвідносяться з результатами, наведеними в основних розділах дисертації.

Загалом зміст дисертації відзначається високою науковою якістю, структурною логікою та повнотою викладу матеріалів. Основні положення та результати дослідження повністю висвітлені в опублікованих наукових працях. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Робота виконана на сучасному науково-методичному рівні, що відповідає вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії.

Наукова новизна

У дисертації отримано нові науково обґрунтовані результати щодо синтезу, структури та оптичних властивостей нанокompозитів на основі квантових точок AgInS_2 та AgInS_2 , легованих Zn^{2+} , інкапсульованих у тверді йонні (CaCO_3 , BaSO_4) та полімерні (ПВС, ПДДА) матриці.

Серед основних результатів дисертації варто відзначити наступні:

1. Запропоновано підхід до створення стабільних композитів із високими фотолюмінесцентними властивостями без використання токсичних елементів (Cd, Pb), що є важливим з огляду на екологічну безпеку. Вперше експериментально встановлено особливості зміни спектральних характеристик фотолюмінесценції квантових точок AgInS_2 та AgInS_2 , легованих Zn^{2+} , під час інкапсуляції у кристали йонних солей.

2. Проведено порівняльний аналіз впливу типу матриці (CaCO_3 проти BaSO_4) на термостійкість та фотостабільність наночастинок, що дозволило обґрунтувати вибір матриць.

3. Вперше досліджено структурно-оптичні особливості багатошарових плівок на основі AgInS_2 , іммобілізованих у полімерні матриці полідіалілдиметиламоній хлориду та полівінілового спирту. Встановлено, що такі плівки характеризуються стабільністю люмінесценції та ефективним перенесенням заряду між наночастинками.

4. Вперше продемонстровано, що модифіковані AgInS_2 -наноматеріали можуть сприяти збільшенню біомаси ціанобактерій *Nostoc commune*, що розширює можливості їх застосування у біотехнологіях.

Таким чином, результати дисертації розширюють уявлення про особливості взаємодії квантових точок типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ з йонними та полімерними матрицями, а також відкривають перспективи створення стабільних, функціональних, екологічно безпечних наноконструкцій для оптоелектроніки та фотоніки.

Поряд із цікавими з наукової та прикладної точок зору результатами, до роботи є ряд зауважень та запитань:

1. У тексті дисертації використано термін «епітаксійне осадження» для опису впровадження квантових точок AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{Zn}^{2+}$ у кристали матриць BaSO_4 та CaCO_3 . Разом з тим, у класичному розумінні епітаксія передбачає орієнтований ріст одного кристалу на іншому з відповідністю кристалографічних площин підкладки і осаджуваного шару. Тому виникає запитання, чи застосування терміну «епітаксія» у даному випадку є обґрунтованим, і чи не варто запропонувати більш коректне формулювання для опису процесу, який відбувається у композитах.

2. При аналізі даних X-променевої дифрактометрії у тексті дисертації (зокрема на сторінці 120) використано невдалі термінів (наприклад, «шаблони» для позначення експериментальних дифрактограм). Слід зауважити, що фраза «рентгенівське розсіяння зумовлене малими розмірами квантових точок та блокуванням сигналів матрицями» є дещо некоректною з точки зору фізики процесу. Тому варто уточнити, що саме розуміється під вище вказаними термінами, а також чіткіше проаналізувати основні результати X-променевого структурного аналізу досліджуваних матеріалів.

3. У дисертації вказується на утворення кристалів NaCl як побічного продукту синтезу композитів на основі квантових точок AgInS_2 та $\text{AgInS}_2/\text{Zn}^{2+}$. Разом з тим, у тексті відсутній аналіз впливу кристалів NaCl на фотолюмінесцентні властивості отриманих матеріалів. Тому варто детальніше проаналізувати вплив кристалів NaCl на оптичні властивості композитів, та чи не є доцільним у подальшій роботі проводити заходи з мінімізації їх вмісту у складі кінцевого продукту.

4. У дисертації на рис. 4.4, d представлено температурну залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції композитів на основі квантових точок $\text{AgInS}_2/\text{Zn}^{2+}$. З аналізу представленої залежності видно, що вона складається із двох чітко виражених майже лінійних ділянок із різними кутами нахилу. У тексті роботи відсутній розгорнутий аналіз цієї особливості, тому виникає запитання про природу такого двостадійного характеру температурної залежності інтегральної інтенсивності ФЛ. Чи були спроби розрахувати енергії активації процесів гасіння ФЛ для кожної ділянки окремо? Якщо ні, прошу зазначити, які процеси можуть відповідати за зміну механізму термічного гасіння у різних температурних інтервалах.

5. У розділі IV дисертації на рисунках 4.9, c та 4.10, c представлено залежності інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції композитів на основі квантових точок $\text{AgInS}_2/\text{Zn}^{2+}$ при зміні температури. З аналізу наведених графіків видно, що температурна залежність інтегральної інтенсивності є явно нелінійною у досліджуваному діапазоні

температур. Тому виникає запитання, чи проводилася спроба апроксимації експериментальних даних якоюсь функціональною залежністю (наприклад, експоненційною чи логарифмічною), та яка природу спостереженої нелінійності інтегральної інтенсивності ФЛ при нагріванні / охолодженні.

6. У роботі зустрічаються невдалі переклади термінів із англomовних статей (вже згадані «шаблони»), терміни, що потребують додаткового пояснення (вимірювали на оновленому спектрометрі SDL-2), описки. Також є часткове дублювання фрагментів тексту (ст.36 і 37 та ст. 37 і 83) Вказані огріхи не впливають на розуміння тексту дисертації, однак їх потрібно уникати.

Вказані зауваження не знижують наукової цінності роботи та не стосуються її новизни чи основних висновків і результатів, а також не впливають на загальне позитивне враження від роботи та її високу оцінку.

Загальний висновок

Дисертація Йосипенко Юліани Русланівни «Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^IVB^III C^VI$ з йонними та молекулярними матрицями» є завершеним самостійним науковим дослідженням в рамках поставлених мети і завдань, та відповідає сучасним вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії. Дисертація демонструє сформованість у здобувачки наукового мислення, вміння застосовувати сучасні методи дослідження, аналізувати складні міждисциплінарні явища та формулювати висновки на основі отриманих даних.

Дисертація Йосипенко Юліани Русланівни «Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^IVB^III C^VI$ з йонними та молекулярними матрицями», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія за актуальністю, науково-теоретичним рівнем, новизною та практичним значенням отриманих результатів 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 31.05.2019 р.), 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 19.05.2023 р., № 507 від 03.05.2024 р.).

Вважаю, що Йосипенко Юліана Русланівна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
професора кафедри прикладної фізики і матеріалознавства
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника



У. Яремий
Іван ЯРЕМІЙ