

Голові разової спеціалізованої вченої ради Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, доктору фізико-математичних наук, старшому досліднику, завідувачу лабораторії наноструктурних органічних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України Семіньку Владиславу Вікторовичу

ВІДГУК

рецензента, кандидата фізико-математичних наук, наукового співробітника відділу наноструктурних матеріалів імені Ю. В. Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України Самойлова Олександра Миколайовича на дисертаційну роботу Скрипник Тамари Володимирівни «Нанокристали неорганічних галогеновмісних перовськітів зі стабільними люмінесцентними та сцинтиляційними параметрами», що подана до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 - Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 – Природничі науки.

Актуальність теми дисертації.

Стрімкий розвиток фотоніки, оптоелектроніки, фотовольтаїки та оптичних технологій для запису й обробки інформації тісно пов'язаний з використанням люмінесцентних і сцинтиляційних наноматеріалів. Високі вимоги до сучасних сцинтиляторів, зокрема щодо рівня світлового виходу та швидкості загасання сцинтиляції, створюють необхідність у пошуку нових, ефективних матеріалів, які б задовольняли ці вимоги і при цьому були економічно вигідними у виробництві.

Матеріалами, які мають потенціал відповідати всім зазначеним вимогам можуть бути нанокристали галогенідних перовськітів складу CsPbX_3 (де $X = \text{Cl}, \text{Br}$ або I), котрі мають унікальні оптичні властивості та високий ефективний атомний номер ($Z_{\text{eff}} = 62-66$), що робить їх перспективними матеріалами для сцинтиляційних і люмінесцентних пристроїв. Ці матеріали демонструють високий рівень світловіддачі, короткі часи наростання та

загасання люмінесценції й сцинтиляції, що особливо актуально для сучасних оптоелектронних технологій.

Дисертаційна робота Т.В. Скрипник зосереджена на актуальній проблемі отримання нанокристалів галогенідних перовськітів CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) з покращеною стабільністю та вдосконаленні їхніх оптичних і сцинтиляційних характеристик у полімерних матеріалах.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 132 найменувань. Обсяг дисертації - 157 сторінок і включає 58 рисунків, 20 таблиць та 1 додаток.

Дисертаційна робота є ґрунтовним науковим дослідженням, яке виконано на високому рівні. Основні наукові результати опубліковані в чотирьох статтях, що індексуються у наукометричних базах Scopus та Web of Science, а також представлені у дванадцяти тезах доповідей на наукових конференціях.

Перший розділ роботи присвячений огляду наукової літератури, що охоплює як методи синтезу галогенідних перовськітних нанокристалів так і проблеми їх стабілізації. На основі цього огляду автор визначає актуальність та обґрунтовує напрямок подальших досліджень.

У другому розділі описані методики синтезу нанокристалів перовськітів у колоїдних розчинах та процес отримання композитних матеріалів на основі полімерів із нанокристалами.

Третій розділ розкриває деталі розробки методів синтезу нанокристалів перовськітів різного складу та досліджує процеси агломерації, деградації й осадження, що впливають на їх люмінесценцію в колоїдних розчинах хлороформу та толуолу.

Четвертий розділ зосереджений на дослідженні оптимальних концентрацій нанокристалів у композитах і впливу зовнішніх чинників на їх оптичні властивості.

П'ятий розділ присвячений створенню прозорих композитних плівок на основі ПММА і CsPbBr₃, які демонструють високу фотолюмінесценцію та чутливість до α -випромінювання.

Висновки дисертаційної роботи повністю відповідають поставленій меті дослідження та логічно випливають із проведених експериментів, демонструючи узгодженість отриманих результатів із теоретичними передумовами та практичними завданнями.

Достовірність наукових результатів підтверджується їхньою апробацією на десяти наукових конференціях, публікацією 4 статей у міжнародних та вітчизняних фахових наукових журналах і 2 статей за матеріалами конференції, що свідчить про високу наукову цінність та практичну значущість проведеного дослідження.

Значимість дослідження для науки і практики

- адаптовано методику отримання та створено наноструктуровані композиційні матеріали на основі полімерів (ПММА, поліакрилат тощо) із перовськітами, що мають інтенсивну люмінесценцію та встановлено оптимальні концентрації нанокристалів для підвищення стабільності. (0,01 мас. %).
- досліджено вплив температури та світла на люмінесцентні властивості композитних матеріалів на основі нанокристалів перовскітів складу CsPbX₃ (X= Cl, Br) та показано, що композити на основі поліакрилату показали високу стабільність під дією зовнішніх факторів.
- Встановлено, що для систем ПММА з CsPbBr₃ час загасання радіолюмінісценції при α -збудженні становить 1 нс, як і при фотозбудженні.
- Продемонстровано, що плівки ПММА з CsPbBr₃, товщиною 200 мкм, мають світловий вихід ~ 860 фотонів на 1 MeV та швидко сцинтиляційну реакцію (1,4 нс) при збудженні α -частинками радіоактивних джерел ²³⁹Pu ($E_{\alpha} = 5,15$ MeV) та ²³⁸Pu ($E_{\alpha} = 5,46$ MeV), а в залежності від товщини чутливість композитів до α -випромінювання становить у середньому 2–5%.

Практичне значення отриманих результатів

Основний практичний результат роботи полягає в отриманні нових фундаментальних знань стосовно люмінесцентних та сцинтиляційних параметрів нанокристалів перовскітів, як оптично активних компонентів композиційних матеріалів. Адаптація методики їх отримання, всебічне експериментальне дослідження та новаторські підходи в стабілізації структури перовскітів можуть бути використані при цілеспрямованій розробці нових матеріалів з керованими оптичними властивостями.

Дискусійні моменти та зауваження до дисертації

- 1) На Рис. 2.3 а) показана ПММА плівка, що містить барвник Lumogen Red 305 (зліва) та ПММА без жодних включень у воді (праворуч) одразу після занурення та через 24 години після занурення (Рис. 2.3 г) і стверджується, що після занурення у воду та після подальшого висихання плівка ПММА зберегла свій розмір та вагу, але з даних фотографій цього не видно, більше того, складається відчуття, що плівка стала в два рази меншою. Крім того, в таблиці 2.2, в графі вода, маса після висихання - помилка, там втрачений порядок значень.
- 2) Стор. 54 «Після занурення ПММА плівки у толуол та хлороформ можна побачити, що вона розчинилася, особливо яскраво це виражено на прикладі зразків, що мали барвник у своєму складі і котрий дав забарвлення розчиннику.». У випадку з толуолом ми можемо побачити неповну розчинність, оскільки візуально здається, що через 24 години ми все ще спостерігаємо частки плівки в пробірках. Більше того, в розділі 2.2.2 «Отримання КМ на основі ПММА, що містять НКП» ви описуєте методику отримання зразків плівок ПММА з НКП CsPbX_3 шляхом розчинення гранулу ПММА у хлороформі та додаванням толуольного колоїдного розчину НК CsPbX_3 з подальшим перемішуванням, висушуванням, та температурною витримкою. Але якщо ПММА розчиняється як в хлороформі так і в толуолі, то навіщо при приготуванні плівок вносити додаткову похибку у вигляді

хлороформу та чому б не розчиняти ПММА одразу в толуолі? В той же час, для КМ з ПА, ПА додавали одразу в толуольний колоїдний розчин НКП.

- 3) Стор. 60 «З таблиць 2.6 та 2.7 видно, що поліуретан набухає у воді, його маса збільшується у 1,29 рази, та після висихання весь розчинник випаровується із даного матеріала.». Дане твердження не відповідає дійсності, оскільки маса не збільшується в 1.29 разів, а виходячи з даних в таблицях 2.6 та 2.7 ми бачимо збільшення маси в 1.04 та 1.03 відповідно, що є в межах статистичної похибки.
- 4) В розділах 2.2.2 та 2.2.7 не вказано походження ПММА та ПС, в той час як для інших полімерів в розділах 2.2.3-2.2.6 ця інформація була надана.
- 5) Стор. 69, розділ 2.2.4 «При постінкапсуляції НКП у ПА, зразок ПА поміщали у колоїдний розчин НКП з концентрацією 0,1 мас./об.% на 7 днів.» в той же час в розділі 2.2.1, при дослідженні інкапсуляції шляхом «набухання-усадки», зразки поміщали в розчини на 1 день, чи є якась суттєва різниця між витримкою протягом 24 годин і 7 днів та чим був обумовлений вибір витримки саме протягом 7 днів?
- 6) Стор. 81 "використання більш якісних компонентів і оптимізація умов отримання НКП дозволили у значній мірі подолати проблему нестабільності НКП у толуолі (Рис. 3.6 а).", але в тексті ніде не вказана не лише чистота компонентів та їх заміна, а й етап на якому вони були замінені. З цього витікає наступне питання, які компоненти були використані для отримання результатів в попередніх розділах та чи можуть ті результати бути пов'язані саме з поганою якістю компонентів?
- 7) Стор. 62 «ПДМС виявляється найперспективнішим еластомером, оскільки два інші матеріали мають високу вартість виробництва, вимагають більшої трудомісткості та є жорсткими за своєю природою» але до цього були розглянуті три матеріали, а саме ПММА, ПУ та ПА, тож не зрозуміло, про які конкретно два матеріали мова.
- 8) В розділі 5.1.2 розглядаються амплітудні спектри КМ CsPbBr₃-ПММА різної товщини при збудженні α -частинками ²³⁹Pu та ²³⁸Pu, а на рис 5.3 показано, що зразки плівок товщиною 70 та 140 мкм не мають піків і являють собою

безперервний розподіл за формою, близькою до експоненти, в той час як при товщині плівки 200 мкм спектри обох α -джерел демонструють вигини в області початкових каналів. Виникає питання, якщо даний ефект отримано на найбільшій досліджуваній товщині, то чи не поводитися додаткові дослідження зі збільшення товщини понад 200 мкм?

- 9) Ця робота містить незначну кількість дрібних помилок таких як відсутність одиниць виміру на графіках (наприклад: Рис. 3.4, Рис. 4.3, Рис. 5.2) чи орфографічні (наприклад: стор. 68 «малі незначне забарвлення» замість «мали незначне забарвлення» та стор. 85 «навпроти» замість «проти»).

Незважаючи на всі висловлені зауваження та дискусійні моменти, дисертаційна робота є цілісним і завершеним дослідженням, виконаним на високому науковому рівні. Представлені результати мають вагомим науковим значенням і є цінними для подальших розробок не лише у фотоніці, оптоелектроніці та фотовольтаїці, а й у багатьох суміжних сферах. Загалом, робота заслуговує на високу оцінку за свою актуальність, новизну та практичну цінність отриманих результатів.

Відсутність порушень академічної доброчесності

В представленій роботі та публікаціях Скрипник Тамари Володимирівни порушень академічної доброчесності не знайдено.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Вважаю, що дисертація Скрипник Тамари Володимирівни «Нанокристали неорганічних галогеновмісних перовськітів зі стабільними люмінесцентними та сцинтиляційними параметрами» повністю відповідає всім вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор - Скрипник Тамара Володимирівна - заслуговує на присудження їй

наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю за спеціальністю
105 - Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 - Природничі науки.

Рецензент,
Науковий співробітник
Інституту сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України



Олександр САМОЙЛОВ

Підпис О. Самойлова затверджую

Учений секретар
Інституту сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України,
кандидат технічних наук,
старший дослідник



Юрій ДАЦЬКО