

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

## ВІДГУК

офіційного опонента - *Теребіленко Катерини Володимирівни*, доктора хімічних  
наук, доцента, доцента кафедри неорганічної хімії  
хімічного факультету

Київського національного університету імені Тараса Шевченка на дисертацію  
Скрипник Тамари Володимирівни

### **«НАНОКРИСТАЛИ НЕОРГАНІЧНИХ ГАЛОГЕНОВМІСНИХ ПЕРОВСЬКІТІВ ЗІ СТАБІЛЬНИМИ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИМИ ТА СЦИНТИЛЯЦІЙНИМИ ПАРАМЕТРАМИ»**

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10-  
Природничі науки, спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

#### **Актуальність теми.**

Контрольований синтез наносистем певної морфології та розміру вже понад два десятки років задає вектор наукових інтересів в галузі матеріалознавства та технологіях мініатюризації оптичних пристроїв та механізмів. У випадку напівпровідникових матеріалів визначну роль у створенні сучасних сцинтиляторів, мініатюризація яких є одним із пріоритетних напрямків сучасних нанотехнологій, мають нанокристали галогенідних перовськітів.

Ключовим об'єктом представленої дисертаційної роботи є нанокристали галогенідних перовськітів  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) у складі полімерних композиційних матеріалів, та їх люмінесцентні та сцинтиляційні характеристики.

Систематичний підхід до методології стабілізації нанокристалів в даній роботі, дозволило виявити ключові фактори та умови, за яких вдається не тільки

отримувати композитні матеріали з стабільними оптичними характеристиками, але й комплексно покращувати сцинтиляційні властивості наноматеріалів. Дисертаційна робота спрямована на покращення люмінесцентних й сцинтиляційних характеристик нанокристалів галогенідних перовськітів  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) шляхом їх контрольованого введення до складу полімерних композиційних матеріалів. Це робить дану роботу цінною та направленою на вирішення актуальних задач наноматеріалознавства. Таким чином, **робота є актуальною** як з теоретичної, так і практичної точки зору.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Робота виконувалась відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем «Нові сцинтиляційні матеріали на основі перовськітних нанокристалів з інтенсивною фото- та радіюлюмінесценцією» (2021 р, номер держреєстрації 0121U108473); «Створення багатофункціональних наноматеріалів з керованими властивостями для біомедичних та технічних застосувань» (2022-2024 рр., номер держреєстрації 0122U002636); а також у рамках міжнародного проєкта швейцарської федеральної лабораторії матеріалознавства та технології (Empa) й Кантональної лікарні Санкт Галлена (KSSG) «ScintiPOF: development of scintillation materials based on perovskite-polymer optical fiber composites for high-precision radiation oncology» (№ 23/12, 2022-2024 рр.)

### **Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів.**

Основний об'єм експериментальної роботи по синтезу, одержанню колоїдних розчинів нанокристалів перовськітів складу  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) та композиційні матеріали на основі ПММА різного складу успішно виконано безпосередньо авторкою дисертації. Варто відмітити, що при формуванні списку опублікованих дисертанткою статей доречно було б помістити детальний опис вкладу Скрипник Т.В. особисто у кожну публікацію.

При виконанні синтетичної частини роботи авторкою проявлено працездатність, володіння навиками експерименту, що містить як хімічні так і фізичні складові



досліджень, що і сприяло успішному виконанню цієї частини роботи. Разом з тим, аналіз, інтерпретація та узагальнення експериментальних даних, підготовка публікацій проведено як самостійно, так і з консультаціями наукового керівника д.т.н., ст.д. Беспаловою І.І. та у співавторстві з іншими дослідниками, які є співавторами друкованих праць.

Таким чином, особистий внесок здобувача є суттєвим на всіх етапах дослідження і полягає в аналізі літературних даних, у виконанні основного об'єму експериментальної роботи, аналізі, інтерпретації експериментальних даних, у підготовці публікацій, тез доповідей та матеріалів дисертаційної роботи. Робота є самостійним науковим дослідженням дисертанта і не містить елементи плагіату та запозичень.

**Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів** не викликають сумніву. Висновки та узагальнення в дисертаційній роботі зроблено Скрипник Т.В. за даними сучасних фізико-хімічних методів дослідження. Застосування та обговорення результатів, отриманих методами спектрофотометрії, флуоресцентної спектроскопії, спектроскопії збудження флуоресценції; розділеної у часі флуоресцентна спектроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії. Сцинтиляційні характеристики композиційних матеріалів визначались при рентгенівському опроміненні та опроміненні  $\alpha$ -частинками, що дозволило авторці отримати великий масив даних та сформулювати обґрунтовані висновки.

**Новизна отриманих у дисертації результатів** полягає у:

1. Визначено основні параметри та послідовність введення нанокристалів перовскітів складу  $\text{CsPbX}_3$  (де  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) у полімери поліметилметакрилат, поліакрилат, поліуретанова смола, полідиметилсилоксан, полістирол та 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 становить 1,5-2 мас%. Отримано серію конденсаторів на

основі синтезованих діелектричних наночастинок. Досліджено їх діелектричні та ємнісні характеристики.

2. Встановлено, що толуол є більш прийнятним дисперсійним середовищем порівняно з хлороформом з точки зору кращої стабільності нанокристалів перовскітів, у якому нанокристалів стабільні понад 14 днів з максимумом люмінесценції на 510 нм, в той час як у хлороформних колоїдних розчинах нанокристалів люмінесценція зникає через 5 днів.
3. Оцінено стабільність люмінесцентних композиційних матеріалів на основі поліакрилату через порівняння інтенсивності фотолюмінесценції щойно виготовлених зразків та після витримання за різних зовнішніх умов. Показано, що температура має значний вплив на інтенсивність люмінесценції композиційних матеріалів, яка значно знижується вже через 30-36 годин. В той час як витримка зразків на відкритому повітрі не має значного впливу на інтенсивність люмінесценції композиційних матеріалів та зберігається більше ніж 20 днів.
4. Показано, що введення нанокристалів перовскітів до тонких плівок поліметилметакрилату приводить до значного скорочення часів загасання люмінесценції (для композиційного матеріалу з нанокристалом  $\text{CsPbBr}_3$  становить  $\tau_{\text{сер}} \sim 670$  пс, з нанокристалом  $\text{CsPbBrCl}_2$  і  $\text{CsPbCl}_3$  –  $\tau_{\text{сер}} \sim 230$  пс і 100 пс, відповідно). Показано, що криві загасання сцинтиляцій для композиційного матеріалу на основі поліметилметакрилату та нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  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  $\tau_{\text{сер}} \sim 1,4$  нс.
5. Продемонстровано, що формування поліметилметакрилатної композиційної плівки з нанокристалом  $\text{CsPbBr}_3$ , на поверхні важких сцинтиляторів, таких як германат вісмуту  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  і оксиортосилікат лютеція-гадолінія, допований празеодимом,  $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$  спостерігаються дуже швидкі компоненти кривих загасання сцинтиляцій, зокрема з  $\tau_{\text{сер}} \sim 1,67$  нс.



**Наукове та практичне значення отриманих результатів** полягає в одержанні нових закономірностей щодо люмінесцентних та сцинтиляційних параметрів нанокристалів перовскітів, як оптично активних компонентів композиційних матеріалів. Отримані експериментальні результати по стабілізації структури та, як наслідок, поліпшення люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик можуть бути використані при цілеспрямованому дизайні нових матеріалів з керованими оптичними властивостями. Методи створення полімерних композиційних матеріалів, що розвинено та відпрацьовано при виконанні дисертаційної роботи, можуть бути використані при розробці нових люмінесцентних функціональних матеріалів для різноманітних застосувань. Ідеї та підходи, розвинуті в роботі, можуть бути використані при створенні нових оптичних матеріалів, швидких сцинтиляційних детекторів, а також матеріалів з ефективним поглинанням та перетворенням сонячної енергії.

**Повнота викладення матеріалів дисертації в роботах, опублікованих автором.**

За темою дисертаційної роботи опубліковано 4 статті у фахових виданнях, що реферуються наукометричною базою SCOPUS та належать до кuartилів Q2-Q4, двох статтях у наукових збірниках та тез 10 доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

**Відповідність принципам академічної доброчесності.**

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях Скрипник Т.В. не виявлено. Посилання на дослідження інших авторів є коректними.

**Оцінка змісту дисертації, її завершеність.**

Дисертаційна робота Скрипник Т.В. викладена на 157 сторінках тексту і складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 132 найменувань літературного огляду та одного додатку.

*Перший розділ* – огляд літератури - складає 22 сторінки і включає посилання до 2021 року включно. В ньому здобувачка висвітлила особливості кристалохімії

родини перовскіту, включаючи найновіші дані щодо розрахунків факторів толерантності Гольдшмідта, особливості електронної структури і оптичних властивостей НКП складу  $ABX_3$ . У розділі докладно описано місце перовскітних наноструктур у фотоніці, оптоелектроніці, фотовольтаїці та інших галузях, які потребують люмінесцентних і сцинтиляційних наноматеріалів. Показано, що НКП відіграють важливу роль у наукових і технологічних дослідженнях завдяки своїм унікальним структурним, оптичним властивостям та простоті методів синтезу. Варто підкреслити, що огляд чудово ілюстровано, всі зображення майстерно адаптовані з оригінальних статей, всі посилання на першоджерела вказані вірно. Розділ закінчується висновками та постановкою задач для дослідження.

Другий розділ присвячено методам отримання колоїдних розчинів НКП складу  $CsPbX_3$ , особливостям тестування структурної стабільності полімерів у розчинниках, отримання плівок ПММА з додаванням НКП методом приготування НКП *in situ*. Для кожного дослідженого полімеру наводиться додатковий опис сфер його використання, дані щодо розчинності у органічних розчинниках, умов полімеризації та зберігання. У розділі також наведено розроблену методику формування плівкових КМ на основі ПММА з НКП на скляних підкладках та на зразках сцинтиляційних монокристалів з високим ефективним атомним номером.

В третьому розділі отримано колоїдні розчини нанокристалів  $CsPbCl_3$ ,  $CsPbBrCl_2$ ,  $CsPbClBr_2$ ,  $CsPbBr_3$ ,  $CsPbI_2$ ,  $CsPbBrI_2$  з інтенсивною люмінесценцією, яка має максимуми при 406 нм, 435 нм, 488 нм, 512 нм, 530 нм та 534 нм відповідно. Вимірювання оптичних властивостей показали, що стабільність люмінесценції змінюється через агрегацію, деградацію, осадження та вимивання нанокристалів. Агрегація спричиняє зсув максимуму люмінесценції в червоний діапазон, а осадження і деградація знижують інтенсивність через зменшення кількості кристалів у розчині. Під час вимірювання стабільності люмінесценції визначено кількісні зміни у її



інтенсивності. Зроблено висновок, що вказані зміни є результатом декількох факторів, таких як агломерація, деградація, осадження та вимивання НКП.

В *четвертому розділі* експериментально визначено оптимальні концентрації нанокристалів перовськіта в композиційних матеріалах. Було визначено вплив зовнішніх факторів, таких як світло та температура, на оптичні властивості нанокристалів у композиційних матеріалах. Виявлено, що використання поліакрилата, як основи для композиційних матеріалів покращує стабільність нанокристалів, запобігаючи деградації та окисненню, що сприяє збереженню їх оптичних характеристик протягом тривалого часу. Результати експериментів підкреслюють важливість врахування складу композиційних матеріалів та умов навколишнього середовища для практичного застосування нанокристалів.

В *п'ятому розділі* отримано прозорі плівки ПММА з нанокристалами  $\text{CsPbBr}_3$ , досліджено їх фотолюмінесцентні та сцинтиляційні властивості. Вперше використано стандартизований метод ІЕС 62372:2021 та моделювання Монте-Карло для визначення абсолютної світловіддачі (ALY) композитів  $\text{CsPbBr}_3$ -ПММА. Визначено, що плівки демонструють інтенсивну фотолюмінесценцію, наносекундний час загасання та чутливість до  $\alpha$ - випромінювання. При товщині 200 мкм випромінюють близько 860 фотонів на 1 MeV поглиненої енергії. Попередня оцінка радіолюмінесценції показує, що такі матеріали можуть бути використані для високошвидкісних сцинтиляційних детекторів та спектрометричних досліджень

Сформульовані основні результати роботи наведені в висновках.

Таким чином, суть самої роботи не викликає жодних зауважень, проте необхідно звернути увагу на деякі недоліки та питання, що нерозкриті у тексті дисертаційної роботи:

1. На рис.2.1 варто було б навести гістограми розподілу часточок по розміру, що однозначно б підсилило висновок про вузький розподіл отриманих нанокристалів по розміру, наведений в тексті другого абзацу стор. 77 та наведений у тексті дисертації на стор.50 (останній абзац).

2. У таблицях 2.5, 2.6 та 2.7 на стор.54-55 авторка використовує значення «діаметру», «довжини», «висоти» і «товщини» отриманих композитних зразків, визначені з високою точністю. Яка похибка вимірювань у цьому експерименті? Які технічні засоби для цього використовувалися?
3. Одним із вагомих результатів роботи є оптимізація методу одержання стабільних НКП у толуолі, про що свідчить стабільність люмінесцентних властивостей. Проте, отримане досягнення не достатньо розкрито фразою «використанням більш якісних компонентів і оптимізація умов отримання» стор.81 (перший абзац).
4. У розділі 3 при описі оптичних властивостей НКП у розчині толуолу спектри люмінесценції записувалися при різних довжинах хвиль збуджуючого випромінювання: спектри люмінесценції для  $\text{CsPbCl}_3$  та  $\text{CsPbCl}_2\text{Br}$  реєструвалися при довжині хвилі збудження 365 нм, для  $\text{CsPbBr}_2\text{I}$  при  $\lambda_{36} = 350$  нм, а для  $\text{CsPbBrI}_2$   $\lambda_{36} = 450$  нм. Якими факторами був обумовлений підбір довжини збуджуючого випромінювання у вказаних системах?
5. В тексті для опису стабільності розчинів НКП авторка використовує фразу «під люмінесценції залишається незмінним з часом» (стор.88, останній абзац), з тексту не очевидно, що мається на увазі: інтегральна інтенсивність відповідної смуги чи її положення.
6. У Таблиці 4.1 наведено суттєві зміни положення максимумів люмінесценції НКП при їх інкапсуляції в полімерну матрицю, що однозначно вказує на зміну розміру нанокристалів при процедурі введення їх в полімер та вплив неоднорідності розподілу цих кристалітів по об'єму полімеру. Чи проводилися додаткові дослідження електронною мікроскопією готових плівкових матеріалів для підтвердження цієї гіпотези?
7. На рис.4.4 наведено спектри ФЛ НКП  $\text{CsPbBr}_3$  у КМ на основі: а) ПА, б) ПУ та в) ПДМС, однак відсутні підписи, за яким можна було б



інтерпретувати яким саме значенням або умовам експерименту відповідає кожна крива.

8. Для отриманих композитних матеріалів на основі НКП та полімерів лише для плівок КМ  $\text{CsPbBr}_3$ - ПММА було вивчено вплив товщини плівки на сцинтиляційні властивості (таблиця 5.1), стор.115. Чи впливає товщина плівки на люмінесцентні властивості?
9. На основі яких критеріїв сцинтиляційний спектр КМ  $\text{CsPbBr}_3$ -ПММА товщиною 200 мкм був обраний для розрахунку методом Монте-Карло?

У тексті дисертаційної роботи подекуди зустрічаються описки та невдалі вирази, наприклад: «свіжеприготованих» замість «свіжоосаджених» на стор.79, замість фрази «кандидата фізичних наук» необхідно вживати «доктора філософії» стор.2, зайві прийменники у тексті «для у хлороформі» (стор.84) «навпротязі» стор.85, також ряд невдалих фраз: «що призводить до повного видимого спектрального діапазону», «зменшену кількість кристалів у розчині» на стор.89, «широкі графіки ФЛ композитів» (стор. 92), «їх інкорпорації в полімер» (стор.93), «заповнюють доступні простори» (стор.97), «розчинах люмінофорів під прямим кутом» (стор. 97), «правильну тривалість флуоресценції» стор. 99, «подібні залежності пливу чинника» (стор.105), «Криві розпаду були підігнані трьома експонентами» (стор. 112), речення «Сpektри КМ  $\text{CsPbBr}_3$ -ПММА товщиною 70 та 140 мкм не мають піків і являють собою безперервний розподіл за формою, близьку до експоненти» - втратило свій сенс на певному етапі редагування тексту. Ці незначні описки пов'язані в першу чергу з нюансами перекладу з англійських джерел і не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

### **Загальний висновок.**

Дисертація Скрипник Т. В. на тему «Нанокристали неорганічних галогеновмісних перовськітів зі стабільними люмінесцентними та сцинтиляційними параметрами» подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 – «Прикладна фізика

та наноматеріали» є завершеним науковим дослідженням, результати якого можуть бути використані для створення нових сцинтиляційних та люмінесцентних композитних матеріалів. У роботі та наукових публікаціях немає порушень академічної доброчесності. Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичним значенням та обсягом результатів дисертаційна робота відповідає вимогам наказу МОН України №40 від 12.01.2017р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (з наступними змінами) та «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, а її авторка, Скрипник Тамара Володимирівна, без сумніву заслуговує присудження їй ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук,

доцент кафедри неорганічної хімії

хімічного факультету

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка



Катерина ТЕРЕБІЛЕНКО

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ  
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР  
КАРАУЛЬНА НА  
13.09.20

