

ВИСНОВОК

**про наукову новизну, теоретичне і практичне значення
результатів дисертації Йосипенко Юліани Русланівни на тему:
«Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ з
йонними та молекулярними матрицями»,
поданої на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 102 – Хмія
в галузі знань 10 - Природничі науки**

**1. Обґрунтування вибору теми дослідження та її зв'язок із планами
наукових робіт Університету.**

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційне дослідження проводиться в рамках НДР кафедри “Неорганічні матеріали для детекторів йонізуючого випромінювання та сенсорів нового покоління” № 0120U104711.

НДР МОН для молодих учених “Оптично активні багаточарові 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.

YK was partially supported by MESU [grant number 0123U100858]. This work was supported by a grant from the Simons Foundation (Award Number: 1290597, YK, YY).

YY was supported by MESU [grant number 0124U000344]

AR acknowledges CNCS - UEFISCDI for the financial support of the HighSensSpin project (Contract no. 77/2022).

VM was supported by Romania National Council for Higher Education Funding, CNFIS, project number CNFIS-FDI-2024-F-0155.

Переважає більшість високоякісних КТ є Cd- та Pb-вмісними, що є суттєвою перешкодою для їх масового виробництва з огляду на токсичність цих сполук і продуктів їх хімічної та фотохімічної корозії. Саме тому, дослідники працюють над розробкою методів синтезу нових альтернативних наночастинок з такими ж властивостями. Квантові точки (КТ) потрібних металевих халькогенідів, зокрема AgInS_2 (AIS), можуть бути альтернативою квантовим точкам бінарних халькогенідів свинцю та кадмію для застосування як світлодіоди, біодіагностичні інструменти та у виробництві сонячних батарей. **Актуальність дисертаційної роботи** якраз і зумовлена тим, що прикладне використання наночастинок часто потребує створення твердотільних композитів замість розчинів, у яких зазвичай синтезуються наночастинок. Для інкапсуляції нанокристалів застосовують як органічні, так і неорганічні матриці, кожна з яких має свої переваги й недоліки. Важливим завданням нанохімії залишається розробка матриць, які б ефективно запобігали небажаній агломерації частинок і втратам квантового виходу люмінесценції при інтеграції наночастинок у твердий композитний матеріал.

Метод пошарового нанесення дозволяє створювати багат шарові плівки типу "наночастинок-полімер" на твердих підкладках. Однак люмінесценція таких плівок виявляється чутливою до впливу нагрівання, світла, окиснення та вологи. Під час капсулювання квантових точок у полімерні матриці, зокрема полівініловий спирт, жорсткі умови полімеризації можуть значно знижувати квантовий вихід фотолюмінесценції.

Неорганічні матриці є більш технологічними, міцними та герметичними, що робить їх ефективними для створення об'ємних макрокристалів, які захищають наночастинок від впливу навколишнього середовища, зберігаючи їхні оптичні властивості. Композити на основі наночастинок AgInS_2 та AgInS_2 , легованих Zn^{2+} , перспективні для поглинання високоефективного ультрафіолетового випромінювання з подальшим перевипромінюванням у видимій області спектра. Такі матеріали мають великий потенціал для використання у світлодіодах та лазерних технологіях.

Мета роботи дисертаційного дослідження полягала у синтезі твердотільних оптично активних композитів шляхом трансферу нанокристалів напівпровідників у твердотільні матриці та встановленні кореляції «спосіб одержання – структурні та фізичні (електричні та оптичні) властивості – функціональні властивості» отриманих композитних матеріалів. Дослідити закономірності змін властивостей наночастинок при впровадженні їх у матриці та здійснили комплексну оцінку перспектив їх використання як люмінофорів, термочутливих матеріалів у оптоелектронних приладах.

Методи дослідження:

- спектроскопія поглинання та фотолюмінесценції,
- польово-емісійна скануюча електронна мікроскопія (FESEM),
- енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX),
- спектроскопія комбінаційного розсіювання,
- рентгенівська дифрактометрія (XRD),
- люмінесцентна спектрометрія (SDL).

Об'єктом дослідження є фізико-хімічні властивості композитів квантових точок AIS та AZIS та інших сполук - йонні та органічні сполуки.

Предметом дослідження є вплив умов одержання та складу композитів на їх оптичні, термічні, структурні властивості та їх фізико-хімічні характеристики.

2. Формулювання наукового завдання, нове розв'язання якого отримано в дисертації

Наукове завдання полягає у тому, щоб отримати композити шляхом поєднання різних йонних матриць (кальцій карбонату, барій сульфату) та квантових точок, що не містять Кадмію, а саме AgInS_2 (AIS) та AgInS_2 , легуваних катіонами Zn^{2+} (AZIS). Дослідити зміну оптичних властивостей квантових точок AIS при легуванні катіонами Zn^{2+} , в результаті чого, були утворені четвертинні квантові точки AZIS. Дослідити просторовий розподіл квантових точок у матрицях йонних солей та молекулярних матрицях. Дослідити вплив природи матриці та нанорозмірних включень на оптичні властивості композитів.

Дослідити залежність термочутливості капсульованих нанокристалів від їх розміру та природи матриці.

3. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом, та їх новизна:

У роботі вперше досліджено оптичні властивості квантових точок на основі AIS та четвертинних квантових точок AZIS інкапсульованих у матриці йонних солей CaCO_3 та BaSO_4 , з метою отримання нових фотолюмінесцентних матеріалів. Основні наукові досягнення полягають у виявленні гіпсохромного зсуву для фотолюмінесцентних спектрів при інкапсуляції даних квантових точок в кристали йонних солей. Показано, що утворення однорідних композитів з високою стабільністю фотолюмінесценції можливо завдяки взаємодії між квантовими точками та йонними матрицями CaCO_3 і BaSO_4 . Встановлено, що природа йонної матриці не має суттєвого впливу на спектральні характеристики квантових точок, але забезпечує їх термічну стійкість та стабільність фотолюмінесцентного сигналу. Стосовно багат шарових плівок на основі квантових точок AgInS_2 , впроваджених у матриці полідіалілдиметиламоній хлориду (ПДДА), то було вперше розроблено та оптимізовано методику створення багат шарових нанокompозитних плівок на основі квантових точок AIS у матрицях полідіалілдиметиламоній хлориду. Досліджено вплив концентрації квантових точок у «плівки-квантові точки» на оптичні властивості плівок. Виявлено, що зі збільшенням вмісту нанокристалів спостерігається посилення фотолюмінесцентної інтенсивності, а також гіпсохромний зсув у спектрах випромінювання. Встановлено, що багат шарові плівки демонструють підвищену стабільність фотолюмінесценції порівняно з колоїдними розчинами квантових точок завдяки захисному впливу полімеру у системі «полімер-матриця». Показано, що введення квантових точок у полімер забезпечує гомогенний розподіл наночастинок у структурі плівки, що підтверджено методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM). Запропоновано механізм взаємодії квантових точок із функціональними групами полімеру, що забезпечує підвищену стабільність оптичних характеристик плівок при тривалому зберіганні та експлуатації.

Отримані результати є новими та становлять значний внесок у розробку стабільних багатошарових нанокompозитних матеріалів на основі квантових точок $A^I B^III C^{VI}$ у полімерних матрицях для застосування у фотоніці, оптоелектроніці та сенсорах. Дані дослідження є вагомим внеском для розробки нетоксичних і стабільних композитів на основі квантових точок $A^I B^III C^{VI}$, що демонструють можливість використання у засобах перетворення світла, зокрема для оптоелектроніки.

4. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.

При підготовці дисертації Йосипенко Ю.Р. опрацювала велику кількість фахової іноземної та української літератури. Це статті у високореєтингових журналах та книгах, що наведені у списку використаних джерел.

Достовірність наукових положень забезпечена тим, що частина задач розв'язані точно, а ті, які розв'язані наближено – перевірені на достатню збіжність результатів, задовольняють відомим правильним граничним переходом та не суперечать фізичним і хімічним міркуванням і принципам.

Загальний обсяг роботи – 192 сторінки, робота містить 15 таблиць і 51 рисунок. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків до розділів, основних висновків, списку використаних джерел та додатків. Дисертаційна робота є самостійною науковою працею. Висновки, рекомендації та пропозиції, що характеризують, зокрема, наукову новизну дослідження, сформовані автором дисертації.

5. Рівень теоретичної підготовки здобувача та рівень його обізнаності з результатами наукових досліджень інших учених високий.

Це видно, як з великої кількості використаних для огляду журнальних статей, так із доповіді матеріалів дисертації.

Щодо особистого внеску здобувача у розв'язання конкретного наукового завдання, то він також достатньо високий. Зокрема:

- Виконано пошук, аналіз та узагальнення літературних джерел щодо методів синтезу, стабілізації та інкапсуляції квантових точок на основі AIS та AZIS, їх аналогів у йонні та молекулярні матриці матриці.

- Оптимізовано методику отримання композитних матеріалів на основі квантових точок AIS та AZIS з йонними, CaCO_3 та BaSO_4 . Синтезовано квантові точки AgInS_2 та ZAIS у контрольованих умовах та проведено їх інкапсуляцію в полімерні та йонні матриці солей. Досліджено оптичні властивості синтезованих композитів, включно з реєстрацією фотолюмінесцентних спектрів, та встановлено вплив йонних матриць на їхні оптичні характеристики.

- Проаналізовано структурні та морфологічні властивості отриманих композитів із застосуванням енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX) та сканувальної електронної мікроскопії (SEM), рентгенівської дифракції (XRD) та спектроскопії комбінаційного розсіювання.

- Досліджено та розраховано температурну чутливість композитів ноночастинок йонних солей. Інтерпретовано результати досліджень, що підтверджують стабільність та потенціал отриманих матеріалів для застосування у світлоперетворюючих пристроях.

- Оформлено результати досліджень у вигляді наукових публікацій та представлені на наукових конференціях.

- Здобувачем самостійно виконані всі етапи експериментальних досліджень, включаючи синтез, характеристику матеріалів, обробку та аналіз отриманих результатів, а також їх наукове узагальнення.

6. Наукове та практичне значення роботи.

Важливе наукове значення дисертаційної роботи полягає в тому, що в результаті виконання дисертації встановлено закономірності формування та отримано тверdotільні композити з капсульованими нанокристалами напівпровідників, які є конкурентоздатними функціональними матеріалами для виготовлення світлодіодів, світлоперетворювачів, електронних транзисторів, дисплеїв.

Практичне значення роботи в тому, що вона може використовуватися у навчальному процесі для відповідних спецкурсів, а також для написання спеціалізованих посібників і підручників по нанохімії.

7. Повнота викладу матеріалів дисертації в публікаціях та особистий внесок здобувачки в публікації.

Особистий внесок здобувача в публікації такий, який вказаний у пункті 5 цього висновку.

Результати перевірки тексту дисертації відповідно до даних програми перевірки схожості текстів Turnitin показав на 4% схожості з іншими літературними джерелами. Робота відповідає принципам академічної доброчесності.

Основні положення і висновки дисертаційної роботи викладені у 12 наукових працях. Дві статті індексовані у Scopus (Q=1, Q=2 відповідно), розділ закордонної монографії індексований у Scopus та одна стаття у фаховому закордонному журналі.

Матеріали дисертації доповідалися і опубліковані у 8 тезах доповідей на наукових конференціях.

Результати дисертації повною мірою викладені в зазначених публікаціях.

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричній базі даних Scopus

1. Yosypenko, Y.; Mykhailovych, V.; Yosypenko, V.; Rotaru, A.; Khalavka, Y. Optical properties and thermal sensitivity of AgInS₂ and AgInS₂/ZnS quantum dots embedded in barium sulphate and calcium carbonate matrices. *Opt. Mater.* 2025, 158, 116441. ISSN: 0925-3467 (**Scopus Q1**) – DOI: [10.1016/j.optmat.2024.116441](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116441)
2. Kopach, V.; Khalavka, Y.; Yosypenko, Y.; Doskaliuk, N.; Kopach, O.; Dmytruk, M.; Dmytruk, A. Accelerated Charge Transfer in the AgInS₂-Polymer Layer-by-Layer Films. *Luminescence* 2024, 39 (10), e70001. ISSN: 1522-7243 (**Scopus Q2**) – DOI: [10.1002/bio.70001](https://doi.org/10.1002/bio.70001)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

3. Lukan, Yu.; Pavlovskyi, V.; Khalavka, Yu. Synthesis, physico-chemical

properties of AgInS₂ nanoparticles and their implementation in crystals of ion salts. *I Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, 9–11 листопада 2022 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2022; С. 334–336. ISBN 978-966-423-755-7

4. Йосипенко, Ю. Перспективи використання наночастинок типу A^IB^{III}C^{VI}. *II Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки* (м. Чернівці, 8–10 листопада 2023 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2023; С. 280–281. ISBN 978-966-423-811-0

5. Lukan, Yu. R. Synthesis and physicochemical properties of AgInS₂ nanoparticles. *104-та науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету* (м. Чернівці, 6, 8, 13 лютого 2023 р.); Заг. ред.: проф. Андрієць, О. А.; проф. Грицюк, М. І.; проф. Безрук, В. В.; Медуніверситет: Чернівці, Україна, 2023; С. 73–74. ISBN 978-617-519-019-7

6. Йосипенко, Ю. Р. Аналіз наночастинок AgInS₂ на основі форстерівського резонансного переносу енергії. *105-та підсумкова науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету, присвячена 80-річчю БДМУ* (05, 07, 12 лютого 2024 року); БДМУ: Чернівці, Україна, 2024; С. 81–82. ISBN 978-617-519-077-7

7. Andriichuk, Y.; Voitovych, S.; Tynkevych, O.; Yosypenko, Y.; Khalavka, Y. Quantum Dots – Prospective Light-Conversion Materials. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024): збірник тез доповідей VII Міжнародної (XVII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених* (м. Вінниця, 19–21 березня 2024 р.); Донецький національний університет імені Василя Стуса; Редкол.: О. М. Шендрик; ДонНУ: Вінниця, Україна, 2024; С. 51. ISSN print 2708-0536 ISSN on-line 2708-0544

8. Lukan, Yu.; Khalavka, Yu. FRET-Based Analysis of AgInS₂ Nanoparticles. *In The 6th International Scientific and Practical Conference “Science and Innovation of*

Modern World”; Komarytsky, M. L., Ed.; Cognum Publishing House: London, United Kingdom, 2023; pp 188–190. ISBN 978-92-9472-194-5

9. Lukan, Y.; Khalavka, Y.; Yosypenko, V. Advantages and Disadvantages of Silver Nanoparticle Synthesis Methods. *In Theoretical Aspects of Education Development: Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference* (January 24–27, 2023); International Science Group: Warsaw, Poland, 2023; pp 80–84. ISBN 979-8-88896-541-2 **DOI:** 10.46299/ISG.2023.1.3.

10. Lukan, Yu.; Khalavka, Yu.; Yosypenko, V. Methods of Increasing the Photoluminescent Characteristics of AgInS₂ Nanoparticles. *In Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference “Progressive Research in the Modern World”* (Boston, USA, February 1–3, 2023); Komarytsky, M. L., Ed.; BoScience Publisher: Boston, USA, 2023; pp 122–126. ISBN 978-1-73981-125-9

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

11. Lukan, Y.; Hotynchan, A.; Andriichuk, Y.; Vojtovych, S.; Seti, Y.; Khalavka, Y. II–VI Semiconductor-Based Nanomaterials. *In Handbook of II-VI Semiconductor-Based Sensors and Radiation Detectors: Volume 1, Materials and Technology*; Springer International Publishing: Cham, 2023; pp 325–357. ISBN 978-3-031-19531-0 (**Scopus**) - **DOI:** [10.1007/978-3-031-19531-0_12](https://doi.org/10.1007/978-3-031-19531-0_12)

12. Doskaliuk, N.; Lukan, Y.; Khalavka, Y. Quantum dots for temperature sensing. *Scientiae Radices* 2023, 2 (2), 93–111. ISSN: 2956-4808 **DOI:** [10.58332/scirad2023v2i2a01](https://doi.org/10.58332/scirad2023v2i2a01)

8. Апробація матеріалів дисертації здійснювалася на таких конференціях:

1. I Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки (м. Чернівці, Україна, 9–11 листопада 2022 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2022.

2. II Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку», присвячена Всесвітньому дню науки (м. Чернівці, Україна, 8–10 листопада 2023 р.); Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича: Чернівці, Україна, 2023.

3. 104-та науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету (м. Чернівці, Україна, 6, 8, 13 лютого 2023 р.); Буковинський державний медичний університет: Чернівці, Україна, 2023.

4. 105-та підсумкова науково-практична конференція з міжнародною участю професорсько-викладацького персоналу Буковинського державного медичного університету, присвячена 80-річчю БДМУ (м. Чернівці, Україна, 05, 07, 12 лютого 2024 року); Буковинський державний медичний університет: Чернівці, Україна, 2024.

5. VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, Україна, 19–21 березня 2024 р.); Донецький національний університет імені Василя Стуса: Вінниця, Україна, 2024.

6. The 6th International Scientific and Practical Conference “Science and Innovation of Modern World” (London, United Kingdom, February 23–25, 2023); Cognum Publishing House: London, United Kingdom, 2023.

7. The III International Scientific and Practical Conference “Theoretical Aspects of Education Development” (Warsaw, Poland, January 24–27, 2023); International Science Group: Warsaw, Poland, 2023.

8. V International Scientific and Practical Conference “Progressive Research in the Modern World” (Boston, USA, February 1–3, 2023); BoScience Publisher: Boston, USA, 2023.

9. Оцінка мови і стилю дисертації.

Мова і стиль дисертації відповідають вимогам, що висуваються до праць такого рівня.

10. Відповідність змісту дисертації спеціальності з відповідної галузі знань, з якої вона подається до захисту.

Зміст дисертації відповідає чинним вимогам до оформлення дисертації, встановленим освітньо-науковою програмою «Хімія» галузі знань 10 Природничі науки, спеціальності 102 Хімія.

11. Дотримання нормативних вимог щодо оформлення дисертації.

Нормативні вимоги щодо оформлення дисертації дотримані повністю.

12. Рекомендації дисертації до захисту.

Дисертаційна робота Йосипенко Юліани Русланівни «Фізико-хімічні властивості композитів наночастинок типу $A^I B^{III} C^{VI}$ з йонними та молекулярними матрицями», подана на здобуття доктора філософії у галузі знань 10 - Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія за її актуальністю, науково-теоретичним рівнем, новизною постановки та розв'язання проблеми, практичним значенням отриманих результатів відповідає вимогам пунктів 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44 (зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ №507 від 03.05.2024 р.), за результатами публічної презентації результатів дисертації та їх обговорення на засіданні кафедри хімії та експертизи харчової продукції навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича 21 лютого 2025 року дисертацію Йосипенко Юліани Русланівни рекомендовано до захисту в разовій спеціалізованій вченій раді для здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 - Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Голова засідання,
кандидат хімічних наук, доцент,
завідувач кафедри
хімії та експертизи харчової продукції
Чернівецького національного
університету імені Юрія Федьковича

Анастасія САЧКО

