Голові разової
спеціалізованої вченої ради Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна професору Володимиру ПОЙДІ
майдан Свободи 4, м. Харків, 61022

Відгук

офіційного опонента, професора кафедри біофізики та нейробіології Навчально-наукового центру "Інститут біології та медицини" Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктора фізико-математичних наук, професора Прилуцького Юрія Івановича на дисертаційну роботу Сокол Карини Ігорівни «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

1. **Обґрунтування теми дослідження**

Дисертаційна робота К.І. Сокол присвячена експериментальному дослідженню процесів електропровідності та спікання кераміки у кальцій-фосфатних зразках, що містять домішки, у широкому інтервалі температур. Такі матеріали відомі своїми біоактивними та біосумісними властивостями, завдяки чому їх широко використовують у медичній практиці для лікування захворювань кісток. Водночас, останні досягнення в галузі матеріалознавства відкрили низку нових застосувань для фосфатів кальцію, переважно технічного призначення. З'явилися нові композитні матеріали на основі гідроксиапатиту, які володіють унікальними властивостями (тепло- та електроізоляційні, ефект пам'яті форми, електрет пристрої, надвисокопористі кераміки, пожежобезпечні тканини, фурнітура, матеріали для виробництва акумуляторів тощо). Для цілеспрямованого покращення фізичних властивостей нових матеріалів необхідно знати їхню структуру, зокрема склад домішок, які присутні в них. Зазвичай у подібних роботах основна увага приділяється функціональним характеристикам одержаних матеріалів. Питання структурної організації домішок, їхнього впливу на фізичні властивості таких матеріалів майже не розглядають. Зрозуміло, що домішки здатні істотно впливати як на структуру нових матеріалів, так і на механізми електропровідності та спікання щільних і пористих керамік. Відтак, дисертаційна робота К.І. Сокол є актуальною. У ній послідовно розглядаються питання формування кальцій-фосфатних покриттів на Ti_3AlC_2 підкладинці, залежності електричного опору від температури та домішкового складу, електрична

ємність та електрична проникність кальцій-фосфатних керамік у широкому інтервалі температур - від кімнатної до 1400 °С.

2. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому і оформлення

Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел і одного додатку. Загальний обсяг роботи становить 144 сторінки (6 авторських аркушів), з них текст основної частини - 102 сторінки (4.5 авторських аркушів). Робота містить 63 рисунки, 7 таблиць. Список використаних джерел містить 186 найменувань.

У вступі обґрунтовується вибір теми дослідження, його мета і основні завдання, сформульовано об’єкт і предмет дисертаційного дослідження, визначено його наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, описано фізичні методи дослідження, які були використані, а також особистий внесок здобувачки.

Перший розділ дисертації присвячено аналізу сучасного стану проблем дослідження. Розглянуто кристалічні структури фосфатів кальцію, їхні фізичні характеристики, домішки, які присутні у зразках, а також їх вплив на функціональні характеристики матеріалів. Окремо розглянуті механізми електричної провідності та фізичні методи дослідження механізмів спікання кераміки. Також детально висвітлено сучасні напрями використання нових композитних кальцій-фосфатних матеріалів у техніці. Ці дані створюють підґрунтя для вибору теми дослідження та постановки наукових задач у дисертації.

У другому розділі дисертації розглядаються методики отримання кальцій-фосфатних матеріалів, а також експериментальні методи дослідження, зокрема фізики конденсованого стану (структурний аналіз, інфрачервона спектроскопія, мас-спектрометрія, дослідження механічних характеристик, електропровідності, електричного опору, оптична та сканувальна електронна мікроскопії), які дозволяють ідентифікувати домішки у зразках, дослідити динаміку їх взаємодії та впливу на функціональні характеристики матеріалів. Використані сучасні методи досліджень повною мірою дозволяють вирішити завдання, поставлені в дисертації.

У третьому розділі дисертації розглянуто формування кальцій-фосфатних покриттів на металевих підкладинках. На відміну від традиційної технології, яка базується переважно на використанні титанових сплавів, авторкою дисертації вперше створено покриття на Ti_3AlC_2 підкладинці. Цей матеріал добре зарекомендував себе завдяки біосумісним властивостям та використанню для зміцнення кальцій-фосфатних керамік. Досліджено структуру та фазовий склад одержаних покриттів. Визначено умови

формування покриттів залежно від стехіометрії та часу осадження, зокрема встановлено, що найбільш оптимальною умовою є формування покриття у кальцій-фосфатному розчині упродовж 24 годин.

Четвертий розділ дисертації присвячено дослідженням електричних властивостей кальцій-фосфатних зразків під час та після відпалу в інтервалі температур від кімнатних до 1400 °C. Дослідження електричного опору проведено як за постійного струму, так і в широкому інтервалі частот. Авторкою роботи встановлено присутність карбонатних та нітратних домішок у кальцій-фосфатних зразках. Показано, що ці домішки впливають на електричні характеристики, обумовлюючи зміни електричного опору, електричної ємності та проникності матеріалів. Показано, що основними носіями електричного заряду є гідроксильні (OH^-) групи, як структурні елементи фосфатів кальцію, а також домішки, присутні у них, які при нагріванні розкладаються і взаємодіють між собою та іонами, що утворюють структуру фосфатів кальцію. Визначено значення енергії активації процесу електропровідності, що добре узгоджується з літературними даними.

П'ятий розділ дисертації присвячено фізичним властивостям кальцій-фосфатних керамік після відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1400 °C. Значну увагу приділено домішкам, які присутні у зразках, зокрема нітратним та карбонатним групам, а також молекулам води, захопленим кристалічною ґраткою при синтезі. Авторкою роботи досліджено механізми спікання керамічних матеріалів. Показано, що основними механізмами спікання є об'ємна та поверхнева дифузія. Визначено енергію активації процесу росту кристалітів при відпалі зразків та проведено її порівняння з літературними джерелами. Важливо зазначити, що на відміну від більшості публікацій, які присвячені дослідженню механічних характеристик фосфатів кальцію, у цій роботі розглянуто механізми спікання кераміки з домішками, що є сильною стороною представленої дисертації.

Висновки, за результатами виконання дисертаційної роботи, є зрозумілими та логічними, відображають наукову новизну, практичну цінність та значимість проведених досліджень.

Список використаних джерел сформовано на основі детального вивчення наукової літератури за тематикою дисертаційного дослідження.

Усе сказане вище дозволяє зробити висновок, що представлена дисертація є завершеною науковою працею, а її оформлення відповідає вимогам “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вище освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора

філософії” (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44), та наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 “Про затвердження вимог до оформлення дисертації”.

3. Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертаційна робота виконана у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна та є складовою частиною наукового проєкту Міністерства освіти і науки України «Вивчення процесів фазоутворення та самоорганізації у вакуумних конденсатах, спрямоване на удосконалення УФ-детекторів на основі ZnO», № держреєстрації 0121U100310. Також робота виконана за підтримки міжнародної програми “Ukraine digital: Studienerfolg in Krisenzeiten sichern 2022-2024” (DAAD, ФРН).

4. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації

Обґрунтованість наукових результатів, одержаних у роботі К.І. Сокол, ґрунтується на використанні сучасних експериментальних фізичних методів дослідження, які є загальновідомими та широко використовуються у фізиці конденсованого стану та фізичному матеріалознавстві для вивчення структури і фізичних властивостей матеріалів. Теоретичні моделі, запропоновані у дисертаційній роботі, узгоджуються з експериментальними даними. Відтак, достовірність результатів досліджень, перевірених різними методами, не викликає сумнівів.

5. Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна

Результати дисертаційної роботи К.І. Сокол опубліковані у повному обсязі в 4 статтях: 2 статті у наукових виданнях, які реферуються системами Scopus та Web of Science, 2 статті у фахових наукових виданнях України. Результати роботи доповідалися на 2 міжнародних наукових конференціях. У роботі отримано низку нових наукових та практичних результатів, серед яких можна відзначити такі:

1. Вперше отримано кальцій-фосфатні покриття на підкладинці Ti_3AlC_2 золь-гель методом. Показано, що фазовий склад покриттів залежить від часу витримки зразків у розчині фосфату кальцію. Зокрема встановлено, що оптимальною умовою для формування кальцій-фосфатного покриття на підкладинці Ti_3AlC_2 є витримка у розчині фосфатів кальцію упродовж 24 годин. У цьому випадку покриття має пористу структуру, яка сприятиме утворенню щільного контакту металевих імплантатів з кісткою.

2. Показано, що зміни електричної ємності та електричного опору залежно від температури відпалу пов'язані з розкладанням і взаємодією домішок у зразках фосфатів кальцію. Основними носіями електричного заряду є OH^-, а також іони NH_4^+, CO_3^{2-}, $P_2O_7^{4-}$, які утворюються на етапі синтезу фосфатів кальцію. Спікання кальцій-фосфатної кераміки супроводжується підвищенням діелектричної проникності.
3. Вперше визначено енергію активації процесу переносу іонів у досліджуваних зразках за високих температур. Показано, що залежності лінійної та об'ємної усадки, густини та мікротвердості за Віккерсом мають немонотонний характер, що пов'язано з присутністю домішок як у вигляді окремих фаз, так і іонів у кристалічній ґратці.
4. Встановлено, що спікання досліджуваних зразків відбувається за дифузійним механізмом. Розраховано енергію активації росту кристалітів під час спікання зразків.

6. Практичне значення одержаних результатів

Практичне значення результатів дослідження пов'язане з потенційною можливістю їх використання для створення нових та покращення функціональних характеристик існуючих кальцій-фосфатних матеріалів шляхом контрольованого введення домішок у їх структуру, а також прогнозування фізичних властивостей матеріалів з відомим домішковим складом.

Фундаментальні та практичні результати роботи будуть корисними для фахівців у галузях фізичного та медичного матеріалознавства, які працюють у науково-дослідних установах України та зарубіжжя.

7. Дотримання академічної доброчесності

Дисертаційна робота та наукові праці здобувача проходили перевірку на наявність плагіату з використанням антиплагіатної системи Strikeplagiarism.com. Результати перевірки переконливо продемонстрували, що дисертаційна робота К.І. Сокол є оригінальною, текст дисертації не містить плагіату. Відтак, дисертаційна робота відповідає вимогам академічної доброчесності.

8. Дискусійні положення та зауваження до змісту дисертації

До дисертаційної роботи є низка зауважень:

1. Для відображення температурних залежностей фізичних параметрів, які представлено у розділах 3-5, краще використовувати температурну шкалу Кельвін міжнародної системи одиниць (СІ).
2. У розділі 5 вивчають фізичні властивості фосфатів кальцію в інтервалі температур - від кімнатної до 1400 °С. Доцільним було б вказати кількісний вміст домішок у зразках та саме як домішки різного вмісту впливають на їхні фізичні властивості.
3. При дослідженні механізмів спікання зразків фосфатів кальцію необхідно вказувати рівень пористості, оскільки саме вона істотно впливає на механічні параметри керамічних матеріалів.

Водночас, наведені вище зауваження носять рекомендаційний характер для подальших наукових досліджень. Вони не знижують високий рівень дисертації і високу оцінку, яку вона заслуговує.

Текст дисертації добре структуровано і логічно викладено відповідно до вимог, які встановлено до наукових робіт. Основні матеріали наукових публікацій авторки представлені у тексті дисертації. У висновках чітко сформульовано особовий внесок здобувачки у розв'язання наукових завдань для досягнення поставленої мети, що полягає у проведенні експериментальних досліджень, аналізі отриманих результатів, проведенні розрахунків, участі в обговоренні отриманих результатів, а також у підготовці публікацій за темою дисертації. Дисертація К.І. Сокол є завершеною науковою роботою, в рамках якої отримана низка нових науково-обґрунтованих результатів.

Актуальність теми роботи, новизна та наукова значимість одержаних результатів, їх достовірність та обґрунтованість дозволяють зробити висновок, що дисертаційна робота «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С» повністю задовольняє вимогам, встановлених до дисертацій доктора філософії МОН України, а її авторка, Сокол Карина Ігорівна, безумовно заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Оформлення дисертації повністю відповідає вимогам, що висуваються до таких робіт згідно наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. №40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій». Текст дисертації написаний українською науковою мовою.

9. Загальні висновки щодо дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Сокол Карини Ігорівни «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С» є

завершеним науковим дослідженням в галузі фізики конденсованого стану, актуальним за розглянутими науковими проблемами, має наукову новизну і є важливою для практичного впровадження отриманих результатів. Тема і матеріал дисертації повністю відповідають спеціальності 104 «Фізика та астрономія» галузі знань 10 «Природничі науки» та вимогам, передбаченим наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44). Враховуючи усе вищесказане, вважаю, що Сокол Карина Ігорівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри біофізики та нейробіології
Навчально-наукового центру “Інститут біології та медицини”
Київського національного університету імені Тараса Шевченка,
Заслужений діяч науки і техніки України,
Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки **Юрій ПРИЛУЦЬКИЙ**

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 17:28:03 30.07.2024

Назва файлу з підписом: Відгук_Прилуцький.docx.p7s
Розмір файлу з підписом: 43.9 КБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: Відгук_Прилуцький.docx
Розмір файлу без підпису: 26.7 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: ПРИЛУЦЬКИЙ ЮРІЙ ІВАНОВИЧ
П.І.Б.: ПРИЛУЦЬКИЙ ЮРІЙ ІВАНОВИЧ
Країна: Україна
РНОКПП: 2388615732
Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 17:28:01 30.07.2024
Сертифікат виданий: КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"
Серійний номер: 5E984D526F82F38F0400000010DAEA002ECE4605
Алгоритм підпису: ДСТУ 4145
Тип підпису: Удосконалений
Тип контейнера: Підпис та дані в одному файлі (CAdES enveloped)
Формат підпису: З повними даними ЦСК для перевірки (CAdES-X Long)
Сертифікат: Кваліфікований

Версія від: 2024.04.15 13:00

Голові разової
спеціалізованої вченої ради
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна
професору Володимиру ПОЙДІ
майдан Свободи 4, м. Харків, 61022

Відгук

офіційного опонента, завідувача кафедри біофізики, біохімії, фармакології та біомолекулярної інженерії Сумського державного університету, члена-кореспондента НАН України, доктора фізико-математичних наук, професора Суходуба Леоніда Федоровича на дисертаційну роботу Сокол Карини Ігорівни «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С», на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

1. **Обґрунтування теми дослідження.**

В дисертаційній роботі К.І. Сокол розглядається фізичні властивості кальцій-фосфатних матеріалів, які містять домішки в широкому інтервалі температур. Основна увага приділяється електричним (електричний опір, електрична ємність, діелектрична проникність), механічним (усадка, щільність, твердість) властивостями зразків, які містять домішки, а також особливостям змін цих властивостей пов'язаних із взаємодією домішок та їхнім термічним розкладанням.

Як відомо, фосфати кальцію находять різноманітне використання в науці та техніці. Один із представників даних сполук – нанокристалічний, не стехіометричний кальцій дефіцитний гідроксиапатит (кдГА) становить мінеральну складову хребта людини та тварин. Внаслідок цього, кдГА, як і синтетичний ГА активно застосовуються упродовж багатьох років в якості імплантаційних матеріалів в медичній практиці. Останні дослідження

приведені в літературі показують, що з'явився великий попит на композитні матеріали на основі фосфатів кальцію для використання їх у різноманітних технічних засобах, таких як електро- та термоізоляційні матеріали, суперконденсатори, генератори електричної (електрет) енергії, матеріали для виробництва повербанків, надпластичні та матеріали з надвисоким рівнем пористості. Дана обставина обумовлює необхідність проведення досліджень електричних термічних та механічних характеристик таких матеріалів із домішками, дослідження домішкового складу зразків, а також їхнього впливу на функціональні характеристики кальцій-фосфатних матеріалів. Останнє питання потребує більшої уваги і додаткових досліджень. Саме тому дисертаційна робота К.І. Сокол є важливою і актуальною. Крім того, в роботі зроблена спроба створення нових кальцій-фосфатних покриттів на підкладках із Ti_3AlC_2. Цей матеріал відноситься до MAX фаз, які добре зарекомендували себе, як жаропрочні напівпровідникові матеріали і мають переважно технічне застосування. Однак ці матеріали є біосумісними і можуть бути використані також у медичній практиці в тому числі для зміцнення кальцій-фосфатних керамічних матеріалів.

2. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому і оформлення

Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел і одного додатку. Загальний обсяг дисертації складає 144 сторінок (6 авторських аркушів), з них текст основної частини становить 102 сторінки (4.5 авторських аркушів). Робота містить 63 рисунки, 7 таблиць. Список використаних джерел містить 186 посилань.

У вступі обґрунтовується вибір теми дисертаційної роботи, формуються мета, основні задачі, об’єкт і предмет дисертаційного дослідження. Подаються відомості про наукову новизну роботи і практичне значення отриманих результатів, визначено основні методи дослідження, які були використані, а також особистий внесок здобувачки.

У першому розділі дисертації розглядаються питання, які стосуються проблем дослідження. Проаналізовано великий обсяг наукової літератури

присвяченої питанням структури кальцій-фосфатних матеріалів, їхніх фізичних властивостей, методів синтезу, дослідження електричних, механічних властивостей в широкому інтервалі температур. Окремий розділ присвячено домішкам, які присутні в кальцій-фосфатних матеріалах, а також їхньому впливу на фізичні властивості зразків у процесі спікання кераміки. Розглядається механізм спікання керамічних матеріалів, стадії спікання, а також відповідні методи дослідження. Окрема увага приділяється композитним матеріалам на основі фосфатів кальцію, а також їхнім новітнім технічним застосуванням.

Другий розділ дисертації присвячено методам отримання фосфатів кальцію. В якості основного методу автором дисертації розглянуто отримання фосфатів кальцій методом осадження із водних розчинів на основі нітратного синтезу (золь-гель синтез), який дозволяє отримати наноструктурний осад не стехіометричного складу. В цьому розділі також розглядаються експериментальні методи фізики твердого тіла, які дозволяють ідентифікувати домішки у зразках, встановити температурні інтервали їх стабільності, визначити структуру, фазовий склад отриманих зразків, дослідити морфологію та елементний склад частинок після відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1400° С. Автором застосована низка методів фізики конденсованого стану, які дозволяють вирішити завдання сформульовані у вступі дисертаційної роботи.

У третьому розділі дисертаційної роботи розглядається отримання кальцій-фосфатних покриттів на металевих підкладках. У якості підкладки в даній роботі вперше використані зразки Ti_3AlC_2. Ці покриття характеризуються одно або багатофазною структурою на основі гідроксиапатиту, бета- трикальційфосфату та гідрофосфату кальцію. Співвідношення цих фаз визначається похідним співвідношенням Ca/P у розчині. Автором роботи встановлено умови формування таких покриттів та тривалість витримки підкладки у розчині. Такі матеріали є перспективними для подальшого застосування у медичній практиці для покращення

механічного контакту між кісткою та металевим імплантом. Також ці матеріали можуть бути застосованими для створення нових сенсорів на основі кальцій-фосфатних покриттів на металевих підкладках.

Четвертий розділ дисертації присвячено дослідженням електричних характеристик кальцій-фосфатних матеріалів з домішками в інтервалі температур від кімнатної до 1200°C. Автором роботи розглянута залежність електричного опору зразків з домішками при відпалі в інтервалі температур від кімнатної температури до 1200°C. Показано, що домішки впливають на хід експериментальної кривої. Було встановлено природу таких домішок. Домішками у зразках є нітратні та карбонатні іони, які розташовані на поверхні частинок фосфатів кальцію, а також у кристалічній ґратці, куди вони потрапляють при синтезі даних зразків. Також в роботі проведено дослідження термічної стабільності таких домішок і їх взаємодії з іонами, які утворюють структуру фосфатів кальцію. Автором роботи переконливо показано, що зміни електричного опору пов'язані із домішками, які розкладаються при високих температурах. Показано, що повторні експерименти не демонструють встановлених особливостей на кривих електричного опору. В роботі також проводилося дослідження електричних характеристик при змінному струмі (електрична ємність, діелектрична проникність), які теж підтвердили наявність домішок у зразках фосфатів кальцію, а також немонотонний хід відповідних температурних залежностей, пов'язаних з їхнім розкладанням і взаємодією. Автором роботи стверджується, що основний механізм електропровідності у зразках пов'язаний із рухом OH^- іонів, які утримують структуру кальцій-фосфатних матеріалів уздовж осі *c* кристалічної ґратки. Окрім того, зміни електричних характеристик пов'язуються з рухом домішок в процесі їх термічного розкладання і взаємодії.

У п'ятому розділі дисертації розглядаються питання механічних властивостей кальцій-фосфатних зразків після відпалу в інтервалі температур від кімнатної 1400°C. Цей температурний діапазон відповідає умовам формування щільних та пористих кальцій-фосфатних керамік. Автором

роботи показано, що на залежностях механічних властивостей (щільність, усадка, твердість) спостерігаються немонотонності, які пов'язані з наявністю домішок. Проведена ідентифікація таких домішок. Домішками в даних кальцій-фосфатних зразках є CO_3^{2-}, HPO_4^{2-} та H_2O, які розташовані в кристалічній ґратці фосфатів кальцію. Домішки були ідентифіковані за допомогою методів ІЧ- спектроскопії та мас-спектрометрії. В даній роботі вперше встановлено механізми спікання кальцій-фосфатних керамік, у яких присутні вказані домішки. Показано, що спікання таких зразків відбувається за механізмами поверхневої та об'ємної дифузії. Дані про морфологію кристалітів кераміки отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії дозволили визначити енергію активації росту кристалітів. Ці енергії становлять значення 11,28; 5,11 і 36,83 ккал/моль. Показано, що ці значення відповідають літературним даним для зразків фосфатів кальцію.

Висновки сформульовані по результатам проведених досліджень дисертаційної роботи є логічними і обґрунтованими, вони демонструють наукову новизну, практичну цінність та значимість проведених досліджень.

Список використаних джерел є актуальним та ілюструє сучасні тенденції та підходи к дослідженням в галузі дисертаційного дослідження.

Детальний аналіз змісту дисертації дозволяє зробити висновок, що дисертація являє собою завершену наукову працю, а її оформлення виконано у відповідності до вимог “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вище освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії” (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44), та наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 “Про затвердження вимог до оформлення дисертації”.

3. **Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами**

Дисертаційна робота Сокол К.І. є складовою частиною наступних держбюджетних наукових проектів Міністерства освіти і науки України №

держреєстрації 0121U100310 (Вивчення процесів фазоутворення та самоорганізації у вакуумних конденсатах, спрямоване на удосконалення УФ-детекторів на основі ZnO). Також робота виконана за підтримки програм “ Ukraine digital: Studienerfolg in Krisenzeiten sichern 2022-2024” (DAAD).

4. **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації**

Обґрунтованість наукових результатів, одержаних в роботі Сокол К. І. основана на використанні сучасних експериментальних методів дослідження, які відповідають сучасним стандартам якості та використовуються для дослідження фізичних властивостей в фізиці твердого тіла, фізичному матеріалознавстві, біофізиці. Запропоновані моделі та методи досліджень, які були використані в дисертаційній роботі є коректними та обґрунтованими. Достовірність результатів досліджень не викликає ніяких сумнівів.

5. **Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна**

Результати дисертаційної роботи Сокол К.І. опубліковані у повному обсязі в 4 статях: 2 статті в наукових виданнях, які реферуються системами Scopus та Web of Science, 2 статті у фахових наукових виданнях України. Результати роботи доповідалися на 2 міжнародних наукових конференціях. У роботі отримано низку нових наукових та практичних результатів, серед яких можна відзначити такі:

1. Вперше отримано кальцій-фосфатні покриття на підкладках Ti_3AlC_2 золь-гель методом. Показано, що фазовий склад покриттів залежить від часу витримки зразків у розчині фосфату кальцію. Фазовий склад покриттів та товщина покриття змінюється з часом витримки в розчині.
2. Вперше показано, що оптимальними умовами для формування кальцій-фосфатного покриття на підкладках Ti_3AlC_2 є витримка у розчині фосфатів кальцію упродовж 24 годин. Покриття мають пористу структуру, яка повинна сприяти утворенню щільного контакту металевих імплантатів з кісткою.

3. Вперше показано, що зміни електричної ємності, електричного опору, а також діелектричної проникності зразків у залежності від температури відпалу пов'язані із розкладанням і взаємодією домішок: десорбцією води з поверхні наночастинок КФМ, а також із кристалічної решітки, розкладанням $CaHPO_4$ та взаємодією отриманих продуктів з CO_2, а також відбуваються в наслідок вивільнення іонів CO_3^{2-} з кристалічної ґратки ГА. Спікання кальцій-фосфатної кераміки супроводжується підвищенням діелектричної проникності.
4. Вперше показано, що електричний опір зразків при постійному струмі суттєво залежить від наявності домішок у зразках фосфатів кальцію, які призводять до появи мінімумів на відповідних залежностях. Основними носіями електричного заряду в зразках є OH^- , а також іони домішок (NH_4^+, CO_3^{2-}, $P_2O_7^{4-}$), які утворюються на етапі синтезу фосфатів кальцію.
5. Вперше визначено енергію активації процесів переносу іонів у зразках ГА із домішками при високих температурах. Знайдені значення енергії активації становлять 2,95 і 3,84 еВ, що відповідає літературним даним.
6. Вперше показано, що залежності лінійної та об'ємної усадки, густини та мікротвердості за Віккерсом мають немонотонний вигляд, який пов'язаний з наявністю домішок як у вигляді окремих фаз, так і у вигляді іонів, розташованих у кристалічній ґратці ГА.
7. Вперше показано, що спікання зразків ГА із домішками відбувається за механізмом ґраткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен.
8. Вперше розраховано енергії активації росту кристалітів ГА із домішками під час спікання зразків. Вони становили 11,28; 5,11 і 36,83 ккал/моль. Значення енергії активації зразків ГА добре узгоджуються з наведеними в літературі даними для росту частинок КФМ.

6. Практичне значення одержаних результатів

Практичне значення результатів дослідження пов'язане з можливістю їх використання для створення нових та покращення існуючих кальцій-фосфатних матеріалів, які містять домішки, а також прогнозування

електричних, термічних, механічних властивостей матеріалів з відомим домішковим складом. Створення нових покриттів на металевих підкладках Ti_3AlC_2 відкриває перспективи отримання нового класу матеріалів біомедичного та технічного призначення.

Результати дисертаційної роботи Сокол К.І. будуть корисними для фахівців, які займаються проблемами фізичного та медичного матеріалознавства, а також науковців в галузях фізики конденсованого стану, біофізики, які працюють в науково-дослідних установах України та зарубіжжя. Матеріали дисертаційної роботи у повному обсязі опубліковані у провідних фахових наукових виданнях України та закордонних наукових виданнях, які реферуються системою Scopus та Web of Science.

7. Дотримання академічної доброчесності

Дисертаційна робота та наукові праці здобувача проходили перевірку на наявність плагіату, результати якої показали, що дисертаційна робота Сокол К.І. є оригінальною, текст дисертації не містить плагіату та відповідає вимогам академічної доброчесності.

8. Дискусійні положення та зауваження до змісту дисертації

До дисертаційної роботи є ряд зауважень:

1. Одиниці вимірювання енергії активації процесів спікання кераміки та електропровідності зразків, які наведені у 4 та 5 розділах дисертації необхідно приводити в однакових одиницях (кілокалорій на моль або електронвольтах).
2. В дисертаційній роботі розглядаються фізичні властивості в зразках фосфатів кальцію, які містять домішки. Проведено ідентифікацію домішок. Проте відсутня інформація про кількісний (масовий) вміст домішок у зразках, а також аналіз яким чином зміна їх концентрації впливають на фізичні властивості та характеристики зразків.
3. В розділі 3 дисертаційної роботи бажано було би відокремити дифракційні лінії на дифрактограмах, які належать підкладкам Ti_3AlC_2 від дифракційних ліній, які належать КФ покриттям.

4. В тексті зустрічаються деякі неточності та помилки: так, у формулі ОСР приведена одна H_2O, а має бути 5 H_2O (Табл. 1.1); в цій же таблиці зазначені не всі важливі ФК; надписи в багатьох рисунках надані англійською мовою; у розділі «Методи отримання ГА та ФК» відсутній важливий метод термічної депозиції, який грунтується на температурній залежності розчинності ФК (Sukhodub et al., Mat.Let.,2019); у підписах до рисунків (1.29-1.34) відсутні пояснення зображень; вільна трактовка МХО впливу, суть якого в безпосередній передачі мікрохвильової енергії зразку через молекулярні взаємодії з електромагнітним полем

Перелічені вище зауваження не знижують високий рівень дисертації і високу оцінку, яку вона заслуговує.

Текст дисертації логічно структуровано і викладено відповідно до вимог, які встановлено до наукових робіт. Матеріали наукових публікацій, надрукованих автором дисертації представлені в тексті дисертації в повному обсязі. У висновках роботи чітко визначено особистий внесок здобувача в розв'язанні наукових задач для досягнення поставленої мети, що полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі отриманих результатів, проведенні розрахунків, участі в обговоренні отриманих результатів, а також у підготовці публікацій за темою дисертації. Дисертація К.І. Сокол є закінченою науковою роботою, в якій отримана низка нових науково-обґрунтованих результатів.

Актуальність теми роботи, новизна та наукова значимість отриманих результатів, достовірність і обґрунтованість висновків дозволяють зробити висновок, що дисертаційна робота «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С» повністю задовольняє вимогам, що встановлені до дисертацій доктора філософії МОН України, а її автор, Сокол Карина Ігорівна, поза сумнівом, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Оформлення дисертації повністю відповідає вимогам, що висуваються до таких робіт згідно наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. №40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій». Текст дисертації написаний українською мовою в науковому стилі.

9. Загальні висновки щодо дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Сокол Карини Ігорівни «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°C» є завершеним науковим дослідженням в галузі фізики конденсованого стану, актуальним за розглянутими науковими проблемами, має наукову новизну і є важливою для практичного впровадження отриманих результатів. Тема і матеріал дисертації повністю відповідають спеціальності 104 «Фізика та астрономія» галузі знань 10 «Природничі науки» та вимогам, передбаченим наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44). Враховуючи все сказане вище, вважаю, що Сокол Карина Ігорівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Офіційний опонент,
член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор, завідувач кафедри
біофізики, біохімії,
фармакології та біомолекулярної інженерії
Сумського державного університету Леонід СУХОДУБ

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 09:49:12 05.08.2024

Назва файлу з підписом: Відгук_Суходуб_21.07.24 (електронний).docx.p7s
Розмір файлу з підписом: 46.9 КБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: Відгук_Суходуб_21.07.24 (електронний).docx
Розмір файлу без підпису: 29.7 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: СУХОДУБ ЛЕОНІД ФЕДОРОВИЧ
П.І.Б.: СУХОДУБ ЛЕОНІД ФЕДОРОВИЧ
Країна: Україна
РНОКПП: 1757803176
Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 09:49:24 05.08.2024
Сертифікат виданий: КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"
Серійний номер: 5E984D526F82F38F0400000016574801DEBC2405
Алгоритм підпису: ДСТУ 4145
Тип підпису: Удосконалений
Тип контейнера: Підпис та дані в одному файлі (CAdES enveloped)
Формат підпису: З повними даними ЦСК для перевірки (CAdES-X Long)
Сертифікат: Кваліфікований

Версія від: 2024.04.15 13:00

Голові разової
спеціалізованої вченої ради
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна
професору Володимиру ПОЙДІ
майдан Свободи 4, м. Харків, 61022

Рецензія

офіційного рецензента, доцента кафедри експериментальної фізики Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, кандидата фізико-математичних наук, доцента Сухова Володимира Миколайовича на дисертаційну роботу Сокол Карини Ігорівни «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С», на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

1. **Обґрунтування теми дослідження.**

В дисертаційній роботі К.І. Сокол виконано комплексні дослідження фізичних властивостей фосфатів кальцію з домішками в інтервалі температур від кімнатної до 1400°С. Обраний температурний інтервал охоплює як наноструктуровані матеріали, які утворюються при низьких температурах, так і макроскопічні кераміки, що формуються при збільшенні температури відпалювання. Актуальність даної теми пов’язана з тим, що кальцій-фосфатні матеріали окрім технічного призначення проявляють також біоактивні властивості, що сприяє їхньому широкому використанню у медичній практиці в якості біоматеріалів. Окрім цього, в останні роки з’явилась низка нових композитних матеріалів на основі фосфатів кальцію, які мають унікальні функціональні властивості для широкого кола застосувань в будівництві, енергетиці, легкій промисловості.

Особливістю фосфатів кальцію (апатитів) є те, що вони містять велику кількість іонних заміщень в кристалічній ґратці, які виникають на етапі синтезу таких матеріалів, а також пов'язані із присутністю домішок у зразках. Добре відомо, що домішки можуть істотно впливати на електричні, термічні та механічні властивості, змінювати фазовий склад та структуру зразків. Тому дослідження домішкового складу зразків, встановлення їхньої взаємодії і впливу на фізичні властивості є важливим науковим та практичним завданням. Крім того, в роботі К.І. Сокол досліджуються нові кальцій-фосфатні покриття на підкладках із Ti_3AlC_2, які мають високу термічну стійкість, високу електропровідність та проявляють біосумісні властивості, які необхідні для медичного застосування фосфатів кальцію. Тому дисертаційна робота К.І. Сокол є важливою і актуальною.

2. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому і оформлення

Структуру дисертаційної роботи становлять вступ, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел і один додаток. Загальний обсяг роботи складає 144 сторінок (6 авторських аркушів), з них текст основної частини становить 102 сторінки (4.5 авторських аркушів). Робота містить 63 рисунки, 7 таблиць. Список використаних джерел містить 186 найменувань.

У вступі розкривається суть вибору теми роботи, формулюється мета і основні задачі дослідження, об'єкт і предмет дисертаційного дослідження, визначається наукова новизна роботи та її практичне значення, дається стислий опис методів дослідження, які були використані, а також особистий внесок здобувача при виконанні дисертаційної роботи.

У першому розділі роботи проаналізовано результати попередніх наукових досліджень, які відповідають тематиці дисертації. Розглядаються кристалічна структура фосфатів кальцію, методи синтезу та їхні основні характеристики, домішки, які типові для тих чи інших методів та режимів синтезу у зразках та їхній вплив на фізичні властивості, механізми електричної провідності, механізми та стадії спікання кераміки. Особлива увага приділяється новим композитним матеріалам на основі фосфатів

кальцію, їхньому застосуванню в науці та техніці. Проаналізувавши отримані дані, були зроблені висновки щодо найбільш доцільних методів отримання зразків, а також узгоджено перелік досліджень, які необхідно провести для досягнення поставленої мети дисертації, що полягає у встановленні механізмів, які визначають фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію, які містять домішки в інтервалі температур від 20 до 1400°С.

У **другому розділі** роботи описано методику синтезу кальцій-фосфатних матеріалів, детально описано методи досліджень, які були використані для вирішення наукових завдань, сформульованих в дисертації. Основні результати роботи були отримані з використанням рентгенівського фазового аналізу, ІЧ- спектроскопії, мас-спектрометрії, оптичної та растрової мікроскопії. Вимірювання електропровідності, електричного опору, електричної ємності, діелектричної проникності та механічних властивостей виконували стандартними методиками. Ці експериментальні методи дали змогу визначити домішки у кальцій-фосфатних зразках, встановити їхню природу, динаміку їхньої взаємодії та впливу на функціональні характеристики зразків.

У **третьому розділі** дисертації розглядається формування кальцій-фосфатних покриттів на підкладках Ti_3AlC_2. Автором роботи обрано саме ці підкладки тому, що вони мають параметри (висока термічна стійкість, електропровідність, біосумісність), які необхідні для вирішення завдань, поставлених в дисертації та формування відповідних покриттів із фосфатів кальцію. Автором роботи показано, що покриття складаються із гідроксиапатиту, бета-трикальційфосфату та гідрофосфату кальцію з різним фазовим співвідношенням в залежності від вихідних параметрів синтезу. Оскільки синтез проводили у кальцій-фосфатних розчинах за технологією золь-гелю, були встановлені умови для формування покриттів у розчинах з оптимальними параметрами. Досліджено їхню мікроструктуру та елементний склад.

Четвертий розділ дисертації присвячено систематизованому опису результатів дослідження впливу домішок на електричні властивості кальцій-фосфатних зразків в інтервалі температур від кімнатних до 1200°С. Показано, що ефективним способом вивчення домішкового стану зразків є резистивні дослідження. Відпал зразків викликає термічний розклад домішок, а також сприяє їх взаємодії між собою та іонами фосфатів кальцію. В даному розділі проведено дослідження таких домішок. Автором роботи було показано, що домішками в фосфатах кальцію є NO_3^- іони, які залишилися після реакції синтезу, а також CO_3^{2-} іони, які потрапляють в кристалічну ґратку при утворенні фосфатів кальцію. Карбонатні домішки є термічно стабільними та залишаються в зразках до температур близько 900° С. Для їх видалення потрібні температури до 1200°С, що дозволяє повністю позбавитись таких домішок із зразків. Оригінальний та красивий підхід, що полягає у повторному дослідженні відпалених зразків, використано для визначення підтвердження авторських моделей про вплив домішок на поведінку зразків. Домішкові ефекти було ретельно досліджено сучасними методами (ІЧ- та мас-спектрометрії). Їхній вплив також зафіксовано на електричну ємність та діелектричну проникність з появою характерних немонотонностей на залежностях, які виникають під час відпалу зразків.

П'ятий розділ дисертації присвячено механічним властивостям (щільність, усадка, твердість) кальцій-фосфатних зразків, які містять домішки під час формування кераміки. Як і у контексті електричних властивостей, домішки у зразках обумовлюють зміни механічних характеристик зразків при відпалі. Основний вплив на механічні властивості зразків забезпечують CO_3^{2-} іони, а також молекули води, які захоплені у кристалічну ґратку при синтезі. Досліджено динаміка взаємодії домішок між собою та температурні інтервали їхньої стабільності. На відміну від інших робіт, автором роботи вперше досліджено механізми спікання керамічних матеріалів, які містять такі домішки. Механізмами спікання у зразках з таким вмістом домішок є об'ємна та поверхнева дифузія. Ці відомості також

корелюють із розрахунками енергії активації процесів росту кристалітів при відпалі зразків згідно даних растрової електронної мікроскопії. Результати розрахунків добре узгоджуються із літературними джерелами.

Висновки отримані за результатами дисертаційної роботи є обґрунтованими та коректними. Вони підтверджують наукову новизну та практичну цінність проведених досліджень.

Список використаних джерел є актуальним, відповідає сучасним тенденціям наукових досліджень з проблем дисертаційної роботи.

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

Дисертаційна робота виконана в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна та є складовою частиною наступних держбюджетних наукових проектів Міністерства освіти і науки України № держреєстрації 0121U100310 (Вивчення процесів фазоутворення та самоорганізації у вакуумних конденсатах, спрямоване на удосконалення УФ-детекторів на основі ZnO). Також робота виконана за підтримки програм " Ukraine digital: Studienerfolg in Krisenzeiten sichern 2022-2024" (DAAD).

4. **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації**

Обґрунтованість та достовірність наукових результатів, одержаних під час проведення досліджень за темою дисертаційної роботи Сокол К. І., забезпечується використанням сучасних методів дослідження фізики конденсованого стану, та оригінальними й красивими підходами для підтвердження авторських гіпотез. Висновки дисертаційної роботи є обґрунтованими. Теоретичні моделі та методи експериментальних досліджень, які використані в дисертаційній роботі є коректними. Достовірність результатів досліджень не викликає ніяких сумнівів.

5. **Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна**

Основні результати дисертації опубліковані в 4 статях в наукових виданнях, які реферуються системами Scopus та Web of Science, а також у фахових

наукових виданнях України, доповідалися на 2 міжнародних наукових конференціях. У роботі отримано низку нових наукових та практичних результатів, серед яких можна відзначити такі:

1. Вперше отримано кальцій-фосфатні покриття на підкладках Ti_3AlC_2 золь-гель методом. Показано, що фазовий склад покриттів залежить від часу витримки зразків у розчині фосфату кальцію. Фазовий склад покриттів та товщина покриття змінюється з часом витримки в розчині.
2. Вперше показано, що оптимальними умовами для формування кальцій-фосфатного покриття на підкладках Ti_3AlC_2 є витримка у розчині фосфатів кальцію упродовж 24 годин. Покриття мають пористу структуру, яка повинна сприяти утворенню щільного контакту металевих імплантатів з кісткою.
3. Вперше показано, що зміни електричної ємності, електричного опору, а також діелектричної проникності зразків у залежності від температури відпалу пов'язані із розкладанням і взаємодією домішок: десорбцією води з поверхні наночастинок КФМ, а також із кристалічної решітки, розкладанням $CaHPO_4$ та взаємодією отриманих продуктів з CO_2, а також відбуваються в наслідок вивільнення іонів CO_3^{2-} з кристалічної ґратки ГА. Спікання кальцій-фосфатної кераміки супроводжується підвищенням діелектричної проникності.
4. Вперше показано, що електричний опір зразків при постійному струмі суттєво залежить від наявності домішок у зразках фосфатів кальцію, які призводять до появи мінімумів на відповідних залежностях. Основними носіями електричного заряду в зразках є OH^- , а також іони домішок (NH_4^+, CO_3^{2-}, $P_2O_7^{4-}$), які утворюються на етапі синтезу фосфатів кальцію.
5. Визначено енергію активації процесів переносу іонів у зразках ГА із домішками при високих температурах. Знайдені значення енергії активації становлять 2,95 і 3,84 еВ, що відповідає літературним даним.

6. Вперше показано, що залежності лінійної та об’ємної усадки, густини та мікротвердості за Віккерсом від температури відпалу мають немонотонний вигляд, який пов’язаний з наявністю домішок як у вигляді окремих фаз, так і у вигляді іонів, розташованих у кристалічній ґратці ГА.
7. Вперше показано, що спікання зразків ГА із домішками відбувається за механізмом ґраткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен.
8. Вперше розраховано енергії активації росту кристалітів ГА із домішками під час спікання зразків. Вони становили 11,28; 5,11 і 36,83 ккал/моль. Значення енергії активації зразків ГА добре узгоджуються з наведеними в літературі даними для росту частинок КФМ.

6. Практичне значення одержаних результатів

Практичне значення результатів дисертаційної роботи полягає в можливості їх застосування для створення нових кальцій-фосфатних матеріалів, які містять домішки з контрольованим вмістом для отримання необхідних електричних, механічних та теплових властивостей.

Результати дисертаційної роботи можуть бути цікавими для фахівців, які займаються проблемами створення нових композитних матеріалів функціонального призначення, а також науковців в галузях фізики конденсованого стану, біофізики, матеріалознавства, які працюють у провідних наукових установах України та зарубіжжя. Матеріали дисертаційної роботи опубліковані у виданні, яке включено у міжнародні науково-метричні бази даних з гарним рейтингом (Low Temperature Physics, Q3), що робить їх доступними світовому науковому товариству. Публікація окремих результатів у провідних фахових наукових виданнях України спрощує доступ вітчизняних вчених до сучасного наукового знання. Всі публікації відповідають встановленим вимогам за кількістю та якістю поданого наукового матеріалу.

7. Дотримання академічної доброчесності

Дисертаційна робота та наукові праці здобувача було перевірено на наявність текстових запозичень з використанням антиплагіатної системі Strikeplagiarism.com. Аналіз результатів перевірки показав, що текст дисертації не містить плагіату. З ознайомлення з рукописом роботи та науковими доповідями здобувачки чітко зрозуміло, що робота виконана самостійно, а К.І. Сокол добре орієнтується в науковому матеріалі. Таким чином дисертаційна робота відповідає вимогам академічної доброчесності.

8. Дискусійні положення та зауваження до змісту дисертації

До дисертаційної роботи є ряд зауважень:

1. Вірогідно в таблиці 1.5 замість 50 ppm має бути ≤ 50 ppm.
2. Рентгенограми, наведені на рис. 3.1 та 3.2 містять додаткові лінії, які не належать гідроксиапатиту. Вірогідно це лінії підкладки, однак цей факт було б доцільно вказати в тексті.
3. З рис. 4.7 важко визначити значення електричного опору, що досягається при нагріванні до 1000°C. Зважаючи на масштаб спостережних ефектів, цей рисунок варто було б доповнити збільшеним елементом, який показує процеси при високих температурах.
4. Рис. 4.7 та 4.11 важко узгоджуються між собою. З тексту роботи випливає, що ці графіки отримано від одних й тих самих зразків в послідовних циклах нагрівання. Також з наведеної моделі випливає, що ефекти зниження електричного опору, які спостерігаються на рис. 4.7 принаймні до температури 800°C мають бути необоротними. З цих міркувань важно зрозуміти, чому в інтервалі температур 20–800°C, електричний опір на рис. 4.11 має таке велике значення.
5. Чи має авторка міркування стосовно якості електричного контакту між дротом та ГА? Відпалювання, поряд зі зменшенням концентрації домішок, може викликати формування більш надійного електричного контакту, що також варто розглянути в подальших дослідженнях.

6. Результати про вплив домішок на електричний опір зразків виглядають дещо нетривіальними. Вивільнення води, яка зазвичай знижує електричний опір, сприяє його зростанню. З тексту роботи можна зрозуміти, що це пояснюється рекристалізацією, для якої домішки є стопором. Однак цю думку варто було б чітко навести у рукописі.

Перелічені вище зауваження, які в значній мірі є рекомендаціями для подальшої наукової роботи здобувачки, не знижують високий рівень дисертації і високу оцінку, яку вона заслуговує. Текст дисертації написаний у науковому стилі відповідно до вимог, які встановлено до наукових (кваліфікаційних) робот. Наукові публікації автора за темою дисертації представлені в тексті дисертації в повному обсязі. Особистий внесок здобувача в розв'язанні наукових задач для досягнення поставленої мети дисертацій є визначальним та полягає у проведенні експериментальних досліджень, аналізі отриманих результатів, виконанні розрахунків, участі в обговоренні отриманих результатів, а також у підготовці публікацій за темою дисертації. Дисертація К.І. Сокол є закінченою науковою роботою, в якій отримана низка нових наукових та практично значимих результатів.

Актуальність теми роботи, новизна та наукова значимість отриманих результатів, достовірність і обґрунтованість висновків дозволяють зробити висновок, що дисертаційна робота Сокол К.І. «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С» повністю задовольняє вимогам, що встановлені до дисертацій доктора філософії МОН України, а її автор, Сокол Карина Ігорівна, поза сумнівом, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Оформлення дисертації повністю відповідає вимогам, що висуваються до таких робіт згідно наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. №40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій». Текст дисертації написаний українською мовою в науковому стилі.

9. Загальні висновки щодо дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Сокол Карини Ігорівни «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С» є завершеним науковим дослідженням в галузі фізики конденсованого стану, актуальним за розглянутими науковими проблемами, має наукову новизну і є важливою для практичного впровадження отриманих результатів. Тема і матеріал дисертації повністю відповідають спеціальності 104 «Фізика та астрономія» галузі знань 10 «Природничі науки» та вимогам, передбаченим наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44). Враховуючи все сказане вище, вважаю, що Сокол Карина Ігорівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Офіційний рецензент,
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, доцент кафедри
експериментальної фізики
Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна Володимир СУХОВ

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 11:29:31 02.08.2024

Назва файлу з підписом: Рецензія_Сухов_26.07.24 (електронний).doc.p7s
Розмір файлу з підписом: 95.1 КБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: Рецензія_Сухов_26.07.24 (електронний).doc
Розмір файлу без підпису: 77.0 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: Сухов Володимир Миколайович
П.І.Б.: Сухов Володимир Миколайович
Країна: Україна
РНОКПП: 1919120197
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 11:29:20 02.08.2024
Сертифікат виданий: "Дія". Кваліфікований надавач електронних довірчих послуг
Серійний номер: 382367105294AF97040000008CC3200130E5AE02
Тип носія особистого ключа: ЗНКІ криптомодуль ІІТ Гряда-301
Алгоритм підпису: ДСТУ 4145
Тип підпису: Кваліфікований
Тип контейнера: Підпис та дані в одному файлі (CAdES enveloped)
Формат підпису: З повними даними ЦСК для перевірки (CAdES-X Long)
Сертифікат: Кваліфікований

Версія від: 2024.04.15 13:00

Голові разової
спеціалізованої вченої ради
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна
професору Володимиру ПОЙДІ
майдан Свободи 4, м. Харків, 61022

Рецензія

офіційного рецензента, доцента кафедри фізики твердого тіла Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, кандидата фізико-математичних наук, доцента Ткаченко Миколи Васильовича на дисертаційну роботу Сокол Карини Ігорівни «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С», на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

1. **Обґрунтування теми дослідження.**

В дисертаційній роботі К. І. Сокол в широкому інтервалі температур досліджуються домішковий склад кальцій-фосфатних зразків та особливості його динаміки при відпалі в інтервалі температур від кімнатної до 1400 °С, електричні властивості кальцій-фосфатних матеріалів, механізми спікання та механічні властивості керамік на основі фосфатів кальцію, а також кальцій-фосфатні покриття на підкладках із Ti_3AlC_2.

Важливість даної теми пов’язана з тим, що кальцій-фосфатні матеріали становлять основу твердих тканин хребетних і відзначаються біоактивними властивостями, що обумовлює їхнє широке застосування в медичній практиці в якості імплантів. Композитні матеріали для широкого кола застосувань на основі фосфатів кальцію мають покращені функціональні властивості так як демонструють унікальні механічні, електричні, теплові та магнітні властивості, що робить їх привабливими для широкого кола як медичних, так і технічних застосувань.

Такі матеріали містять домішки різного походження, які локалізовані як на поверхні частинок, так і, через особливості кристалічної структури, в кристалічній гратці. Відомо, що домішки можуть приводити до зміни фазового складу та структури композитів, істотно впливаючи на їхні механічні, електричні та магнітні властивості, а також функціональні характеристики. Тому ідентифікація домішок, встановлення їхньої взаємодії і впливу на фізичні властивості є важливим науковим та практичним завданням.

З цих міркувань дисертаційна робота К. І. Сокол є важливою і актуальною.

2. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому і оформлення

Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел і одного додатку. Загальний обсяг роботи складає 144 сторінки (6 авторських аркушів), з них текст основної частини становить 102 сторінки (4.5 авторських аркушів). Робота містить 63 рисунки, 7 таблиць. Список використаних джерел містить 186 найменувань.

У вступі обґрунтовувано вибір теми роботи, сформульовано мету і основні задачі дослідження, об’єкт і предмет дисертаційного дослідження, визначено наукову новизну роботи і практичне значення отриманих результатів, описано використані методи дослідження, а також особистий внесок здобувачки.

У першому розділі роботи розглянуто результати наукових досліджень, які відповідають тематиці наукових завдань, поставлених в дисертації. Основна увага приділяється особливостям будови кристалічної гратки фосфатів кальцію, залежності фізичних характеристик від складу домішок, присутнім у зразках. Обговорюються механізми електричної провідності, механізми та стадії спікання кераміки. Окрема частина розділу присвячена аналізу сучасних тенденцій створення та застосування композитних матеріалів на основі фосфатів кальцію. На основі аналізу даних першого розділу, зроблені висновки щодо технології одержання зразків для експерименту, а також конкретизовано дослідження, які необхідно провести для вияснення незрозумілих питань.

Методика отримання кальцій-фосфатних матеріалів, методи дослідження, які необхідні для вирішення наукових завдань сформульованих у дисертації, детально описана **у другому розділі** роботи. В дисертаційній роботі використана низка експериментальних методів: рентгенівський фазовий аналіз, інфрачервона спектроскопія, мас-спектрометрія, дослідження механічних характеристик, електропровідності, електричного опору, оптична мікроскопія та скануюча електронна мікроскопія. Ці експериментальні методи є стандартними та надійними для вирішення широкого кола завдань фізики твердого тіла. Використання цих методик дало змогу ідентифікувати домішки в кальцій-фосфатних зразках, встановити динаміку їхньої взаємодії та впливу на функціональні характеристики матеріалів, які досліджувалися.

Аналіз одержаних результатів проведений у розділах 3, 4 та 5 дисертації.

Третій розділ дисертації присвячено формуванню-фосфатних покриттів на металевих підкладках. Автор роботи використала оригінальний підхід: в якості підкладки застосувала Ti_3AlC_2 – відносно новий клас матеріалів переважно технічного призначення. Проте, як було встановлено у попередніх дослідженнях, цей матеріал має біосумісні властивості та використовується для зміцнення фосфатів кальцію. Структура покриттів, досліджених в дисертації, може варіюватись від однофазної (гідроксиапатит) до багатофазної (гідроксиапатит/β-трикальційфосфат) з різним співвідношенням, в залежності від стехіометрії зразків. Встановлено оптимальні умови для формування покриттів у розчинах. Проаналізовано мікроструктуру покриттів та їхній елементний склад.

У четвертому розділі дисертації розглянуто вплив домішок на електричні властивості кальцій-фосфатних зразків в широкому інтервалі температур. Показано, що домішки істотно впливають на залежність електричного опору зразків при проходженні постійного струму під час відпалу в інтервалі температури від кімнатної до 1200 °C. В процесі відпалу домішки розкладаються та виділяються із кристалічної ґратки. Ідентифікація таких

домішок показала, що основним джерелом домішок в фосфатах кальцію є нітрати, які залишилися після хімічної реакції синтезу, а також карбонатні іони, які захоплюються в кристалічну ґратку з повітря при утворенні фосфатів кальцію. Карбонатні домішки присутні в зразках до температур близько 900 °С. Таким чином, відпал зразків до температури 1200 °С повністю видаляє такі домішки із фосфатних зразків. В роботі показано, що повторні експерименти з електричним опором після відпалу не демонструють вказаних особливостей, пов'язаних з наявністю домішок. Ідентифікацію домішок проведено з використанням методів інфрачервоної та мас-спектрометрії, що дозволяє точно ідентифікувати їх та встановити температурні інтервали їхнього існування. Окрім електричного опору, домішки впливають також на електричну ємність та діелектричну проникність, обумовлюючи появу немонотонностей на кривих залежності, які виникають підчас відпалу зразків.

У п'ятому розділі дисертації розглядаються механічні властивості (густина, усадка, твердість) кальцій-фосфатних зразків, які містять домішки після відпалу в інтервалі температур до 1400 °С. Показано, що домішки, які присутні у зразках, обумовлюють немонотонні залежності механічних властивостей від температури відпалу. Основний вплив на механічні властивості зразків мають карбонатні групи, а також молекули води, які захоплені у кристалічну ґратку при синтезі. Встановлено динаміку взаємодії домішок між собою та температурні інтервали їхньої стабільності. Автором роботи вперше досліджено механізми спікання керамічних матеріалів, які містять домішки. Основними механізмами спікання є об'ємна та поверхнева дифузія. Ці данні підкріплено розрахунками енергії активації процесів росту кристалітів при відпалі зразків. Отримані дані знаходяться у задовільній кореляції із літературними джерелами.

Висновки: результатами виконання дисертаційної роботи зрозуміло та коректно підкреслюють наукову новизну та практичну цінність проведених досліджень.

Список використаних джерел створено на основі детального аналізу наукових публікацій за проблемами дослідження.

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

Дисертаційна робота виконана в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна та є складовою частиною наступних держбюджетних наукових проектів Міністерства освіти і науки України № держреєстрації 0121U100310 (Вивчення процесів фазоутворення та самоорганізації у вакуумних конденсатах, спрямоване на удосконалення УФ-детекторів на основі ZnO) Також робота виконана за підтримки програм " Ukraine digital: Studienerfolg in Krisenzeiten sichern 2022-2024" (DAAD).

4. **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації**

Обґрунтованість та достовірність наукових результатів, одержаних Сокол К. І. під час проведення досліджень за темою дисертаційної роботи, забезпечується використанням фундаментальних і загально відомих методів дослідження фізики конденсованого стану. Висновки дисертаційної роботи є обґрунтованими. Теоретичні моделі та методи досліджень, які використані в дисертаційній роботі є коректними. Достовірність результатів досліджень, перевірених різними методами не викликає сумнівів.

5. **Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна**

Основні результати дисертації опубліковані в 4 статях в наукових виданнях, які реферуються системами Scopus та Web of Science, а також у фахових наукових виданнях України, доповідалися на 2 міжнародних наукових конференціях. У роботі отримано низку нових наукових та практичних результатів, серед яких можна відзначити такі:

1. Вперше золь-гель методом отримано кальцій-фосфатні покриття на підкладках Ti_3AlC_2. Показано, що фазовий склад покриттів залежить від часу витримки зразків у розчині фосфату кальцію. Фазовий склад покриттів та товщина покриття змінюється з часом витримки в розчині.

2. Вперше показано, що оптимальними умовами для формування кальцій-фосфатного покриття на підкладках Ti_3AlC_2 є витримка в розчині фосфатів кальцію упродовж 24 годин. Покриття мають пористу структуру, яка повинна сприяти утворенню щільного контакту металевих імплантатів з кісткою.
3. Вперше показано, що зміни електричної ємності, електричного опору, а також діелектричної проникності зразків у залежності від температури відпалу пов'язані із розкладанням і взаємодією домішок: десорбцією води з поверхні наночастинок кальцій-фосфатних матеріалів, а також із кристалічної ґратки, розкладанням $CaHPO_4$ та взаємодією отриманих продуктів з CO_2, а також в наслідок вивільнення іонів CO_3^{2-} з кристалічної ґратки гідроксиапатиту. Спікання кальцій-фосфатної кераміки супроводжується підвищенням діелектричної проникності.
4. Вперше показано, що електричний опір зразків при постійному струмі суттєво залежить від наявності домішок у зразках фосфатів кальцію, які призводять до появи мінімумів на відповідних залежностях. Основними носіями електричного заряду в зразках є OH^-, а також іони домішок (NH_4^+, CO_3^{2-}, $P_2O_7^{4-}$), які утворюються на етапі синтезу фосфатів кальцію.
5. Вперше визначено енергію активації процесів переносу іонів у зразках гідроксиапатиту із домішками при високих температурах. Знайдені значення енергії активації становлять 2,95 і 3,84 еВ, що відповідає літературним даним.
6. Вперше показано, що залежності лінійної та об'ємної усадки, густини та мікротвердості за Віккерсом мають немонотонний вигляд, який пов'язаний з наявністю домішок як у вигляді окремих фаз, так і у вигляді іонів, розташованих у кристалічній ґратці гідроксиапатиту.
7. Вперше показано, що спікання зразків гідроксиапатиту із домішками відбувається за механізмом ґраткової дифузії з поверхні та дифузії межами зерен.

8. Вперше розраховано енергії активації росту кристалітів гідроксиапатиту із домішками під час спікання зразків. Вони становили 11,28; 5,11 і 36,83 ккал/моль. Значення енергії активації зразків гідроксиапатиту добре узгоджуються з наведеними в літературі даними для росту частинок кальцій-фосфатних біоматеріалів.

6. Практичне значення одержаних результатів

Практичне значення результатів дисертаційної роботи полягає в можливості їхнього застосування для виробництва нових кальцій-фосфатних матеріалів з домішками, а також створення нових матеріалів з контрольованими (необхідними) електричними, механічними та тепловими властивостями.

Результати дисертаційної роботи будуть корисними для фахівців, які займаються проблемами створення нових композитних матеріалів функціонального призначення, а також науковців в галузях фізики конденсованого стану, біофізики, матеріалознавства, які працюють у провідних наукових установах України та зарубіжжя. Матеріали дисертаційної роботи надруковані у наукових виданнях з високим рейтингом (Low Temperature Physics, Q3) і у провідних фахових наукових виданнях України. Всі публікації відповідають встановленим вимогам за кількістю та якістю поданого матеріалу.

7. Дотримання академічної доброчесності

Дисертаційна робота та наукові праці здобувача було ретельно перевірено на наявність текстових запозичень з використанням антиплагіатної системі Strikeplagiarism.com. Аналіз результатів перевірки показав, що дисертаційна робота Сокол К. І. виконана самостійно, текст дисертації не містить плагіату. Дисертаційна робота відповідає вимогам академічної доброчесності.

8. Дискусійні положення та зауваження до змісту дисертації

До дисертаційної роботи є ряд зауважень:

1. В розділі 5 на експериментальних графіках залежності механічних властивостей від температури відпалу необхідно вказувати інтервали експериментальної похибки (error bar) для обчислених величин.

2. Результати експериментальних досліджень електричної провідності у фосфатах кальцію бажано було б підкріпити теоретичними розрахунками впливу домішок на електричні характеристики даних зразків.
3. Бажано було б привести також залежності параметрів гратки та ОКР ФК зразків від вмісту домішок.
4. Значення енергій активації бажано приводити в одній системній одиниці.

Перелічені вище зауваження не знижують високий рівень дисертації і високу оцінку, яку вона заслуговує. Текст дисертації написаний у науковому стилі відповідно до вимог, які встановлені до наукових робот. Наукові публікації автора за темою дисертації представлені в тексті дисертації в повному обсязі. Особовий внесок здобувача в розв'язанні наукових задач для досягнення поставленої мети дисертації, полягав у проведенні експериментальних досліджень, аналізі отриманих результатів, проведенні розрахунків, участі в обговоренні отриманих результатів, а також у підготовці публікацій за темою дисертації. Дисертація К. І. Сокол є закінченою науковою роботою, в якій отримана низка нових наукових результатів.

Актуальність теми роботи, новизна та наукова значимість отриманих результатів, достовірність і обґрунтованість висновків дозволяють зробити висновок, що дисертаційна робота «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С» повністю задовольняє вимогам, встановленим до дисертацій доктора філософії МОН України, а її автор, Сокол Карини Ігорівни, поза сумнівом, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Оформлення дисертації повністю відповідає вимогам, що висуваються до таких робіт згідно наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. №40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій». Текст дисертації написаний українською мовою в науковому стилі.

9. Загальні висновки щодо дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Сокол Карини Ігорівни «Фізичні властивості та характеристики фосфатів кальцію з домішками після відпалу в інтервалі температур від 20 до 1400°С» є завершеним науковим дослідженням у галузі фізики конденсованого стану, актуальним за розглянутими науковими проблемами, має наукову новизну і є важливою для практичного впровадження отриманих результатів. Тема і матеріал дисертації повністю відповідають спеціальності 104 «Фізика та астрономія» галузі знань 10 «Природничі науки» та вимогам, передбаченим наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44). Враховуючи все сказане вище, вважаю, що Сокол Карина Ігорівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Офіційний рецензент,
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, доцент кафедри
фізики твердого тіла
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна Микола ТКАЧЕНКО

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 07:52:54 09.08.2024

Назва файлу з підписом: Рецензія_Ткаченко.docx.p7s
Розмір файлу з підписом: 43.6 КБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: Рецензія_Ткаченко.docx
Розмір файлу без підпису: 26.3 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: ТКАЧЕНКО МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ
П.І.Б.: ТКАЧЕНКО МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ
Країна: Україна
РНОКПП: 1960700712
Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 07:52:52 09.08.2024
Сертифікат виданий: КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"
Серійний номер: 5E984D526F82F38F0400000065A27101A05F3D05
Алгоритм підпису: ДСТУ 4145
Тип підпису: Удосконалений
Тип контейнера: Підпис та дані в одному файлі (CAdES enveloped)
Формат підпису: З повними даними ЦСК для перевірки (CAdES-X Long)
Сертифікат: Кваліфікований

Версія від: 2024.04.15 13:00