

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Пекінчак Ольги Володимирівни «Модифікація структури та властивостей функціональних матеріалів на основі кобальтитів  $R\text{CoO}_3$  ( $R = \text{Pr}-\text{Tb}$ )», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07– фізика твердого тіла.

**Актуальність теми.** Проблеми розробки нових функціональних матеріалів для пристроїв електроніки вимагають ґрунтовних досліджень взаємодії вхідних компонентів у широкому діапазоні температур, параметрів кристалічної структури, термічного розширення, спін-спінових та електронних фазових перетворень.

Можливість застосування кобальтитів РЗЕ зі структурою перовськиту реалізується завдяки їхній механічній стабільності, високій електропровідності, стійкості до окислювальних середовищ і високих температур.

Вони використовуються як сенсорні матеріали в термоелектричних приладах, твердотільних окисних і прямих борогідридних паливних елементах як електродні матеріали, як мембрани для парціального окиснення метану і очищення кисню, як каталізatori окислення  $\text{CO}$  і розкладу  $\text{NO}_x$ . Крім широкого практичного використання кобальтитів та феритів РЗЕ, підвищений інтерес до них викликаний низкою унікальних фізичних властивостей. Зокрема, для сполук  $R\text{CoO}_3$  характерними є переходи метал–діелектрик та різного роду магнітні перетворення, які дуже сильно залежать від спінового стану  $\text{Co}^{3+}$ , що може змінюватися від низько–спінового ( $t^6e^0$ ) до проміжного ( $t^5e^1$ ) та високо спінового ( $t^4e^2$ ) станів. Впливати на спіновий стан іонів кобальту можна за допомогою температури або накладанням зовнішнього чи внутрішнього (хімічного) тиску, викликаного частковим заміщенням R- та/або M-катіонів в сполуках  $R\text{CoO}_3$ .

Для сполук  $R\text{FeO}_3$  характерна наявність двох магнітних підсистем іонів  $R^{3+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ , а також явища спінової переорієнтації та пара–антиферомагнітні фазові переходи.

Отже, дисертаційна робота Пекінчак О.В., метою якої є встановлення впливу катіонного заміщення на параметри кристалічної структури, термічного розширення та фазові перетворення змішаних кобальтитів – феритів РЗЕ зі структурою перовськиту як потенційних функціональних матеріалів для різноманітних застосувань є актуальною.

Позитивною особливістю дисертаційної роботи Пекінчак О.В. є те, що у ній методами твердофазного синтезу та золь-гель технології вперше синтезовано мікро- та нанокристалічні порошки змішаних кобальтитів–феритів  $R\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) зі структурою перовськиту. Встановлено кристалічну структуру твердих розчинів, що утворюються в системах  $R\text{CoO}_3\text{--}R\text{FeO}_3$ . Отримані залежності структурних та термічних параметрів від їхнього складу дозволяють передбачати поведінку кристалічних структур кобальтитів – феритів РЗЕ в широкому діапазоні температур з метою одержання якісних функціональних матеріалів для різноманітних застосувань.

Дослідницькі роботи за темою дисертації проводились автором в рамках наукових досліджень кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, а саме, держбюджетних тем «Монокристалічні та наноструктуровані матеріали для конверторів енергії та випромінювання і приладів електроніки та сенсоріки»

(ДБ/КМОН, № держреєстрації 0115U000443) та «Нанокристалічні функціональні матеріали на основі складних оксидів рідкісноземельних елементів» (ДБ/РЗЕ, № держреєстрації 0116U004140) а також гранту Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) 01-06 «Синхротронні та рентгенівські порошкові дифракційні дані для складних оксидів»

В дисертаційній роботі використано комплекс методів, який містить рентгенівську порошкову дифракцію, дослідження *in situ* високотемпературної дифракції синхротронного випромінювання високого розділення, а також спектрометрію.

Отже, дослідження проведені на сучасному науково-технічному рівні і є достовірними.

Автор добре обізнаний з літературними джерелами в галузі технологій синтезу кобальтитів – феритів РЗЕ та методами досліджень властивостей цих матеріалів, зіставляє свої результати з результатами інших авторів, що також підтверджує їх достовірність.

В дисертаційній роботі Пекінчак О.В. розв'язано науково-практичне завдання дослідження кристалічних структур та термічної поведінки твердих розчинів змішаних кобальтинів – феритів в температурному інтервалі 298 – 1173 К. Встановлено шляхи направленої зміни їхніх структурних характеристик через модифікацію складу або під дією температури, а також з'ясовано вплив катіонного заміщення на спін-спінові та електронні фазові перетворення в системах  $RCoO_3 - RFeO_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ). Дифрактометричні та структурні характеристики вперше синтезованих змішаних кобальтитів-феритів  $RCo_{1-x}Fe_xO_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ) є цінним довідковим матеріалом для технологів та матеріалознавців. На даний час понад 20 експериментальних порошкових дифрактограм досліджених зразків, отриманих при різних температурах, внесені або прийняті Міжнародним центром дифракційних даних ICDD в бази даних PDF-2 та PDF-4 (Powder Diffraction Files).

Серед нових, науково-обґрунтованих результатів, отриманих автором дисертації, слід відзначити наступне:

1. Вперше синтезовано мікро- та нанокристалічні порошки змішаних кобальтитів-феритів  $RCo_{1-x}Fe_xO_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ) зі структурою перовськіту. Встановлено кристалічну структуру твердих розчинів, що утворюються в системах  $RCoO_3 - RFeO_3$ . Отримано емпіричні залежності параметрів кристалічної структури від складу твердих розчинів  $RCo_{1-x}Fe_xO_3$ .
2. Встановлено анізотропний характер зміни параметрів елементарних комірок при катіонному заміщенні в твердих розчинах  $RCo_{1-x}Fe_xO_3$ . Показано, що об'єм елементарної комірки та деформація перовськітної структури систематично зростають при збільшенні вмісту заліза в  $RCo_{1-x}Fe_xO_3$ .
3. Для всіх систем  $RCoO_3 - RFeO_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ) при кімнатній температурі наведені емпіричні рівняння, які дозволяють визначати склад твердого розчину за розрахованими значеннями елементарної комірки і навпаки – знаходити параметри елементарної комірки твердого розчину відомого складу.

Зміст дисертаційної роботи Пекінчак О.В. повністю відповідає темі дисертації, поставленій меті і задачам, що в ній вирішуються, а також спеціальності, за якою вона подана до захисту. В цілому структура, стиль і повнота викладення матеріалу, оформлення дисертації, наведений ілюстративний матеріал, повнота

бібліографії справляють добре враження. Автореферат повністю відображає зміст дисертації та її основні висновки.

Однак бажано було б навести хоч один приклад використання результатів дисертаційної роботи в створенні реальних пристроїв функціональної електроніки.

Наведене зауваження не знижує наукової цінності дисертації.

Дисертаційна робота Пекінчак Ольги Володимирівни є завершеною науковою працею, основні результати якої опубліковані в наукових фахових виданнях, що мають високий міжнародний рейтинг. Кількість публікацій відповідає вимогам ДАК МОН України. Матеріали пройшли достатню апробацію на 14-ти міжнародних конференціях. У дисертації отримані нові науково-обґрунтовані результати, які в сукупності є суттєвими для розвитку матеріалознавства.

Представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук дисертаційна робота Пекінчак О.В. «Модифікація структури та властивостей функціональних матеріалів на основі кобальтитів  $RCoO_3$  ( $R=Pr-Tb$ )» цілком відповідає вимогам ДАК МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор Пекінчак О.В. заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07– фізика твердого тіла

Офіційний опонент,  
начальник відділу фізики і технологій  
монокристалів складних оксидів  
НВП "Карат", м. Львів, к.т.н.

*І.М. Сольський* Сольський І.М.

Підпис Сольського І.М. засвідчую  
Генеральний директор НВП "Карат"  
д.т.н., професор



Ваків М.М.