

Відгук
офіційного опонента
на дисертаційну роботу Гребя Василя Миколайовича
«Модифікація структури та властивостей матеріалів функціональної
електроніки на основі кобальтитів рідкісноземельних елементів»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 153–
Мікро- та наносистемна техніка

1. Актуальність теми дисертації

Оксиди металів зі структурою перовскіту типу ABO_3 широко застосовують як функціональні матеріали твердооксидних паливних комірок, терморезисторів, сенсорів газу; як каталізatori та підкладки для напилення магніторезистивних і високотемпературних напівпровідникових плівок тощо. Чільне місце серед них займають кобальтити рідкісноземельних елементів (РЗЕ), в яких залежно від хімічного складу, температури і тиску відбуваються спін-спінові переходи йонів кобальту, що обумовлює аномальні зміни їх фізико-механічних властивостей. Однак фундаментальні та прикладні аспекти щодо зв'язку між структурою та функціональними властивостями таких матеріалів, особливо на основі змішаних оксидів перехідних і рідкісноземельних металів, вивчені недостатньо. У цьому зв'язку дана дисертаційна робота, спрямована на прогнозування функціональних властивостей матеріалів на основі твердих розчинів кобальтитів РЗЕ зі структурою перовскіту, є актуальною з наукової і практичної точок зору.

2. Загальна характеристика роботи

Подана до захисту дисертація є завершеною науковою роботою, яка містить нові наукові та прикладні результати досліджень. Вона складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаної літератури із 191 найменування. Загальний обсяг дисертації становить 239 сторінок, з них 141 сторінка основного тексту, 112 рисунків, 15 таблиць і 5 Додатків.

У першому розділі представлено огляд наукової літератури щодо кристалічної структури і властивостей кобальтитів, хромітів і галатів РЗЕ, а також деяких твердих розчинів на їх основі. Обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, а саме твердих розчинів кобальтиту РЗЕ та кобальтитів РЗЕ з частковим заміщенням кобальту хромом і галієм, а також розглянуто перспективи їх використання як функціональних матеріалів твердооксидних паливних комірок, термоелектриків, сенсорів газу тощо.

У другому розділі описано методи отримання досліджуваних матеріалів, методики дослідження їх властивостей та обробки експериментальних даних.

У третьому розділі подано результати про кристалічну структуру і фазовий склад досліджених матеріалів за кімнатної температури. Вивчено вплив йонного радіусу РЗЕ, а також часткової заміни катіонів кобальту катіонами хрому і галію на властивості цих матеріалів.

Четвертий розділ присвячений дослідженню структури і властивостей вибраних матеріалів у широкому діапазоні (20...900 °С) температури. Виявлено аномальні зміни властивостей цих матеріалів залежно від йонного радіусу РЗЕ, а також після заміни лантану празеодимом і гадолінієм та кобальту хромом і галієм. В результаті отримано ряд нових залежностей для керування температурами спінового, магнітного і діелектрик-метал переходів та коефіцієнтом термічного розширення.

3. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна

Серед наукових результатів дисертації як найважливіші можна відзначити наступні:

- 1) Вперше синтезовано 70 твердих розчинів на основі кобальтитів РЗЕ, визначено параметри їх кристалічної структури і встановлено зв'язок між їх фазовим складом та радіусом йонів РЗЕ.
- 2) Вперше визначено температурні залежності (в межах 20...900 °С) коефіцієнта термічного розширення та їх аномалії для 40 нових твердих розчинів на основі кобальтитів РЗЕ.
- 3) Виявлено підвищення температури переходу діелектрик-метал в твердих розчинах кобальтитів зі зростанням йонного радіусу РЗЕ та після заміщення кобальту хромом чи галієм.
- 4) Показано можливість керування магнітними властивостями кобальтитів РЗЕ зміною зовнішнього тиску.

4. Практичне значення результатів роботи полягає у отриманні великої бази нових даних, представлених у Додатках дисертації, про параметри елементарної комірки та їх концентраційні і температурні залежності для кобальтитів РЗЕ, які можуть бути використані для прогнозування термічної поведінки та електрофізичних властивостей матеріалів пристроїв мікро- і наносистемної техніки. Крім цього, експериментальні дифрактограми 10 досліджених кобальтитів РЗЕ та їх структурні

характеристики внесені до бази еталонних дифракційних даних PDF-2 і PDF-4 Міжнародного центру дифракційних даних ICDD.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації

Для проведення досліджень автор використав сучасні методики та інструментарій рентгеноструктурного і рентгенофазового аналізів та дилато- і магнітометрії, зокрема в лабораторіях Німеччини і Франції. Опрацювання отриманих експериментальних даних здійснено за використання сучасних програмних засобів. Результати досліджень узгоджуються з відомими в літературі, зокрема з наведеними у першому розділі дисертації положеннями інших авторів. Основні результати дисертації викладені у рецензованих статтях, які опубліковані у вітчизняних і закордонних фахових журналах. Усе вищевказане забезпечує обґрунтованість і достовірність одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків дисертації.

Апробація роботи проходила на багатьох авторитетних наукових конференціях. Публікації автора у виданнях, які входять до наукометричної бази даних Scopus та Web of Science, відображають суть виконаних досліджень і поданих в дисертації результатів.

Анотація дисертації відповідає її змісту і адекватно передає основні результати дисертанта.

Довідка про результати перевірки на академічний плагіат рукопису дисертації Гребя В.М. однозначно свідчить про **відсутність порушення академічної доброчесності**.

6. Зауваження щодо дисертації

- 1) Літературний огляд мав би закінчуватись постановкою задач даної роботи з позицій їх новизни і практичної значимості.
- 2) Властивості суттєво залежать не тільки від типу і параметрів кристалічної ґратки, а й від розмірів елементів структури матеріалу (в діапазоні мікронано), які оцінюють за результатами металографічного аналізу. Проте в роботі відсутні такі дані.
- 3) Варто було б порівняти характеристики досліджених матеріалів з аналогічними вже рекомендованими у різних сферах застосування та оцінити їх переваги.

- 4) Досліджувані матеріали та покриття на їх основі можуть бути кандидатними для електродів та інтерконектів твердооксидних паливних комірок (ТОПК). Для них важливим є комплекс наступних властивостей: міцність, заданий коефіцієнт термічного розширення, жаростійкість та електронна провідність в умовах високих (600...800 °С) температур. Тому варто було б рекомендувати за встановленими коефіцієнтом термічного розширення та електропровідністю перспективний хімічний склад і структуру кобальтитів РЗЕ для ТОПК.

Зазначені зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації. Вважаю, що дисертація В.М. Гребя за актуальністю, новизною і практичною значимістю результатів, повнотою їх висвітлення у фахових наукових виданнях повністю відповідає вимогам МОН України до робіт, які подаються на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 153– Мікро- та наносистемна техніка.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук,
професор



Орест ОСТАШ

