

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Національного університету
«Львівська політехніка»
д.т.н., проф. Клим Г.І.

Відгук

офіційного опонента
провідного наукового співробітника
Лабораторії керамічних паливних комірок
Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

д.ф.-м.н., проф. Васильєва Олександра Дмитровича

на дисертаційну роботу

Греба Василя Миколайовича

на тему

**Модифікація структури та властивостей матеріалів
функціональної електроніки на основі кобальтитів рідкісноземельних
елементів,**

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка».

1. Актуальність теми дисертації

Дисертаційна робота Василя Миколайовича Греба присвячена оптимізації оксидних матеріалів перовскитної будови, які відіграють у Світі все більше значення у екологічно чистому і економічно вигідному виробництві електричної енергії, що відображається у їхньому зростаючому застосуванні як складових повітряного/кисневого електроду та електроліту керамічних паливних комірок і електролізерів води та різних хімічних реакторів для виконання програм розвитку Водневої Економіки вже близького майбутнього. Ці програми стосуються вискоефективного перетворення хімічної енергії в електрику і тепло та виробництва хімічних речовин з високою доданою вартістю з дешевої сировини.

Перш за все, відзначимо, що досліджені в роботі речовини синтезовані вперше. Їхня привабливість обумовлена можливістю утворювати складні перовскітні структури, які дозволяють узгоджувати нестехіометрію кисню (і, отже, йонну провідність кисню) з активністю відновлення кисню та електронною провідністю відповідно до потреб застосування.

Вужче, робота В.М. Греба стосується встановлення особливостей будови так званих змішаних кобальтитів, а саме кобальтитів-хромітів та кобальтитів-галатів рідкісноземельних елементів, та їхнього впливу на функціональні властивості потенційних матеріалів на їхній основі для застосування їх у керамічних паливних комірках, термоелектричних перетворювачах, сенсорах газу, каталізаторах тощо. Особливістю цих кобальтитів є наявність в них спінових переходів йонів кобальту, які, у свою чергу, істотно залежать від температури, хімічного складу та зовнішнього тиску і обумовлюють аномальну поведінку термічного розширення, електрофізичних та інших властивостей.

З огляду на перелічене, вважаю, що дисертаційна робота Греба В.М. є надзвичайно актуальною. Отримані в ній результати безперечно будуть використані для структурної оптимізації, перш за все, паливних комірок та електролізерів для отримання водню та прогнозування поведінки у часі, а ширше – термічної поведінки, визначення температур спін-спінових, магнітних та діелектрик-метал переходів в матеріалах різного призначення тощо.

2. Загальна характеристика роботи

Дисертація Греба В.М. є завершеною науковою працею, яка містить нові науково обґрунтовані результати. Вона складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 239 сторінок, а основна частина дисертаційної роботи – 141 сторінку. Робота містить 112 рисунків, 15 таблиць, 191 посилання, 5 додатків.

У першому розділі проаналізовано доступні у Світовій літературі дані щодо кристалічної структури, термічного розширення та функціональних властивостей кобальтитів, хромітів, галатів РЗЕ та твердих розчинів на їхній основі. Детально розглянено вплив температури та номінального хімічного складу на спін-спінові переходи йонів Co^{3+} . Обґрунтовано вибір досліджуваних систем та окреслено перспективи їхнього використання у функціональній електроніці.

У другому розділі описано методи синтезу досліджуваних складів, методи дослідження їхніх структурних, магнітних і термічних властивостей.

Третій розділ присвячено аналізу кристалевій структурі отриманих матеріалів номінального складу $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$, $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та $\text{RCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ за кімнатної температури. Детально розглянено магнітні властивостей систем $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$ та $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при низьких температурах. Розглянено також і вплив заміщення на ступінь деформації кристалевій структурі.

У четвертому розділі подано результати дослідження термічного розширення твердих розчинів $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$, $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та $\text{RCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ у широкому діапазоні температур із використанням X-променевого синхротронного випромінювання високої роздільної здатності. Виявлено аномальні зміни коефіцієнта термічного розширення, які дисертант, посилаючись на літературні джерела, приписує спіновим переходам йонів Co^{3+} та викликаними ними магнітним та діелектрик-метал фазовим переходам. Отримано нові залежності для прогнозування термічного розширення та температур спінового, магнітного і діелектрик-метал переходів у $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$, $\text{RCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ та $\text{RCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ системах.

3. Найважливіші наукові результати дисертації та їхня новизна:

До найважливіших наукових результатів дисертаційного дослідження Гребя В.М. слід відносити такі:

1) *Вперше* отримано понад 40 нових твердих розчинів на основі кобальтитів РЗЕ та досліджено їхню термічну поведінку в межах 295–1173 К.

2) *Вперше* виявлено лінійне зростання значень температури переходу діелектрик-метал із зростанням середнього йонного радіусу РЗЕ у твердих розчинах $R_{1-x}R'_x\text{CoO}_3$.

3) *Вперше* показано, що заміщення кобальту хромом чи галієм “пригнічує” спостережувані аномалії та зміщує температури фазових переходів, зокрема переходу діелектрик-метал, у бік вищих температур.

4) Вимірювання магнітної сприйнятливості твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Gd}$) підтверджують ефективність керування магнітними властивостями кобальтитів хімічним (внутрішнім) і зовнішнім тиском.

4. Практичне значення результатів роботи

Дисертант *вперше* синтезував ряд речовин і виміряв їхні кристалографічні параметри, винесені у додатки, серед яких є параметри елементарної

комірки, їхні концентраційні та температурні залежності, які вже самі по собі є цінним довідниковим матеріалом, який може бути використаний як для створення нових чистих та композитних матеріалів на їхній основі, так і прогнозування їхньої будови та властивостей. Отримані дисертантом результати також вже були використані під час виконання ним державних наукових програм Міністерства освіти та науки України та науково-дослідної роботи, яка виконувалась за грантами ICDD.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових результатів

У роботі використано сучасні методи дослідження матеріалів, включаючи використання дифрактометрів з X-променевим синхротронним випромінюванням високої роздільної здатності та магнітометра Quantum Design SQUID. Результати досліджень добре корелюють з наявною науковою літературою, а використані результати інших дослідників мають відповідні посилання на їхніх авторів.

Дисертантом опубліковано 28 наукових праць, зокрема монографію та 6 дописів, серед яких 1 – у періодичних виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та/або Web of Science, 5 – у рейтингових наукових виданнях інших країн, які також включені до баз Scopus та/або Web of Science; 3 публікації у матеріалах конференцій, які були проіндексовані у наукометричних базах Scopus та/або Web of Science, 18 публікацій є в матеріалах та тезах доповідей на міжнародних та українських конференціях. Усі публікації відповідають тематиці дослідження та пройшли етап рецензування чи обговорювались на закордонних та вітчизняних конференціях. Усе це дозволяє зробити висновок, що отримані дисертантом результати та висновки є достовірними.

6. Зауваження щодо дисертаційної роботи

1) Робота за кількістю і якістю представленого в дисертації матеріалу явно перевищує потрібну норму. У дисертаційній книжці 239 сторінок! Робота фактично складається з двох добре пророблених частин. Першої, яка стосується отримання зразків і вивчення їхньої будови. І другої – яка стосується вивчення деяких важливих властивостей отриманих речовин. Кожна з частин за певних обставин могла б розглядатися, без перебільшення, як окрема дисертація.

Відповідно, робота доволі пересичена отриманими даними. Через це масштаб представлення даних не завжди міг бути витриманий для легкого сприйняття. Деякі вставки малюнків та самі малюнки при використаному

масштабі доволі важко читати (див. для прикладу рис. 1.32, рис. 3.7). Така ситуація потребує подальшого узагальнення тощо. Можливо, варто було б навести декілька типових залежностей для певних складів твердих розчинів, а інші винести у додатки.

2) Звичайно, читачеві, який переймається подібними дослідженнями і дивиться на Світ через електронний мікроскоп, важко не побажати подивитись на тонку нанорозмірну структуру нових речовин та її параметри.

3) Вражає використання автором термінів, пов'язаних з К. Рентгеном. З огляду на те, що так звані X-промені були відкриті українцем І. Пулюєм і навіть самі німці звать їх X-променями, навряд чи варто й досі українцям вслід за московитами користуватися терміном «рентгенівські промені».

Втім, тут одразу слід зазначити, що наведені зауваження мають характер побажань щодо подальшої роботи. Вони жодним чином не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи Гребя В.М. і її високу оцінку.

Представлена робота виконана на високому професійному рівні і відповідає усім вимогам МОН України щодо дисертаційних робіт, а її автор Греб Василь Миколайович безперечно заслуговує на присвоєння йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка».

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук,
професор, провідний науковий співробітник
Лабораторії керамічних паливних комірок
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України

Васильєв О.Д.

Підпис д.ф.-м.н. Васильєва О.Д. засвідчую:

Вчений секретар
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України
к.ф.-м.н.



Картузов В.В.